

九州工業大学学術機関リポジトリ



Title	電子デバイス製造における省薬液ウェットプロセス技術に関する研究
Author(s)	櫻井, 直明
Issue Date	2014
URL	http://hdl.handle.net/10228/5270
Rights	

電子デバイス製造における省材料 ウェットプロセス技術に関する研究

櫻井直明

目 次

第1章 序章	1
1-1 はじめに	1
1-2 フラットパネルディスプレイ	2
1-2-1 TFT-LCD の構造	2
1-2-2 TFT-LCD の動作原理	3
1-2-3 有機 EL ディスプレイの構造	6
1-2-4 有機 EL ディスプレイの動作原理	8
1-3 半導体メモリ	10
1-3-1 不揮発性メモリの構造	10
1-3-2 不揮発性メモリの動作原理	12
1-4 RCA 洗浄法	14
1-4-1 RCA 洗浄の種類	14
1-4-2 課題	17
1-5 Photo-Engraving-Process(PEP)法	17
1-5-1 PEP 法の基本構成	17
1-5-2 課題	20
1-6 本研究の目的および論文の構成	20
参考文献 (第1章)	21
第2章 電解水の製造方法とその効果	22
2-1 はじめに	22
2-2 電解水製造装置の構造と特徴	22
2-2-1 オゾン水発生装置	22
2-2-2 2槽式電解イオン水発生装置	22
2-2-3 3槽式電解イオン水発生装置	23
3. オゾン水の洗浄能力	23
3-1 金属汚染の除去	23
4. 電解イオン水の洗浄能力	23
4-1 金属汚染の除去	23
4-2 パーティクルの除去	24
4-3 まとめ	25
参考文献 (第2章)	36

第3章	音波励起溶存酸素水の性質と洗浄効果	37
3-1	はじめに	37
3-2	実験方法	37
3-2-1	溶存酸素濃度とラジカル発生量の測定	37
3-2-2	パーティクル除去能力の評価	37
3-2-3	金属汚染除去能力の評価	37
3-3	実験結果と考察	37
3-3-1	溶存酸素濃度とラジカル発生量	37
3-3-2	パーティクル除去能力	38
3-3-3	Cu 金属汚染の除去能力	38
3-4	まとめ	38
	参考文献 (第3章)	45
第4章	音波励起溶存水素水の性質と洗浄効果	46
4-1	はじめに	46
4-2	実験方法	46
4-2-1	ラジカル発生量の測定とパーティクル除去効果の確認	46
4-2-2	水素水への酸素添加量とシリコン表面ラフネスの関係評価	46
4-3	実験結果および考察	46
4-3-1	ラジカル発生量とパーティクル除去効果	46
4-3-2	水素水への酸素添加量とシリコン表面ラフネスの関係	47
4-4	まとめ	47
	参考文献 (第4章)	54
第5章	音波励起アルカリ添加オゾン水の性質と洗浄効果	55
5-1	はじめに	55
5-2	実験方法	55
5-2-1	洗浄実験装置の構成	55
5-2-2	pHと ζ 電位の関係	55
5-2-3	アンモニア添加オゾン水の性状	56
5-2-4	OHラジカルの測定による酸化力評価	56
5-2-5	エッチングレートと表面ラフネスの測定	56
5-2-6	アンモニア濃度とパーティクル除去率の関係	56
5-3	実験結果および考察	56
5-3-1	pHと ζ 電位の関係	56

5-3-2	アンモニア添加オゾン水の性状	57
5-3-3	音波励起アンモニア添加オゾン水中の OH ラジカル量とオゾン水濃度	57
5-3-4	エッチングレートと表面ラフネスの測定	57
5-3-5	液物性のまとめ	57
5-3-6	アンモニア濃度とパーティクル除去率の関係	57
5-4	まとめ	58
	参考文献 (第5章)	66
第6章	ディスプレイ用インクジェット塗布技術の開発	67
6-1	はじめに	67
6-2	インクジェット装置の概要	67
6-3	開発した要素技術	67
6-4	まとめ	70
	参考文献 (第6章)	81
第7章	低分子 EL 材料のナノ粒子化による可溶化インクの形成	82
7-1	はじめに	82
7-2	実験方法	82
7-2-1	ナノ粒子インクの製造方法	82
7-2-2	ガス中蒸発法	83
7-2-3	評価方法	83
7-2-4	インク主溶媒の選定	84
7-2-5	コーティング剤の選定	84
7-2-6	ナノ粒子インクの分散性・粒子形状の評価	84
7-2-7	紫外線照射による燐光評価	84
7-2-8	焼成方法の検討	85
7-3	実験結果および考察	85
7-3-1	インク主溶媒の選定	85
7-3-2	コーティング剤の選定	85
7-3-3	ナノ粒子インクの分散性・粒子形状の評価	85
7-3-4	紫外線照射による燐光評価	86
7-3-5	焼成方法の検討	86
7-4	まとめ	87

参考文献（第7章）	97
第8章 結論	98
謝辞	99
論文・学会発表リスト（研究業績）	100

序章

1-1 はじめに

半導体や液晶ディスプレイは世の中のあらゆる電気製品に使用され、目覚ましい進歩を遂げている。製造開発をめぐっては日本、台湾、韓国、最近では中国も参入し激しい競争を繰り広げている。市場を牽引してきたのは微細加工技術であり、現在では最小線幅がそれぞれ液晶では $1.5\mu\text{m}$ 、半導体では 15nm 以下の領域に届きつつある。微細加工技術とは、半導体やメタルなどの被加工物にレジストを塗布し、光や電子線を照射してレジストパターンを形成する。次にこのパターンをマスクとして被加工物をエッチングして所定の加工形状を得た後に、残ったレジストを除去する技術が中心となる。最近では化学研磨と機械研磨を応用して凹凸のある表面を平坦化する化学的機械研磨（CMP: Chemical Mechanical Polishing）技術も微細加工技術の一つに数えられてきている。64GNAND ではプロセスステップ数は 500 を超え、Poly-Si-TFT では 100 以上の複雑で長い工程を経て製品が製造される。微細加工技術の発展には、今まで問題とならなかった微小なパーティクルや原子オーダーの金属汚染、ごく薄い有機物や自然酸化膜がもたらす配線やトランジスタ、画像上の欠陥などを未然に防ぐ洗浄技術や、リソグラフィー技術の発展が不可欠であった。しかしながら、洗浄では大量の酸やアルカリ薬品を使用しており、リソグラフィーではレジストの現像や剥離に薬品を多用している。液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ製造の分野では、パターンや画素の形成にリソグラフィーによる露光現像プロセスが用いられている。真空成膜装置で膜を全面に形成した後、レジストを塗布しマスクを用いて必要な部分に露光を施し、レジストを剥離して所要の膜を形成するものである。多数の装置や材料を必要とするためコスト低減の上で大きな障害となっている。これらのプロセスを必要としない手法として、近年インクジェット塗布による画素や配線の直接形成が期待されている。

本研究では、半導体や液晶ディスプレイなどの電子デバイスの洗浄や PEP プロセスで使われる酸・アルカリ薬品の削減についての研究結果について述べる。第 1 章では液晶と有機 EL ディスプレイの構造と動作原理、標準的な洗浄手段である RCA 洗浄法、PEP によるリソグラフィー法について述べる。

第 2 章では電解水・機能水の製造方法についての研究事例、第 3 章から第 5 章までは、音波励起ガス溶存水による洗浄についての研究事例を述べる。

第 6 章では PEP 法に替わる手法としてディスプレイ用のインクジェット塗布技術の研究事例、第 7 章では低分子有機 EL 材料をナノインク化することでインクジェットによる塗布を可能にした研究事例を述べる。以上を第 8 章でまとめる。

1-2 フラットパネルディスプレイ

1-2-1 TFT-LCD (Thin Film Transistor Liquid Crystal Display) の構造

液晶ディスプレイはまずはじめに電卓やワープロの画面としてSTN白黒液晶ディスプレイが開発された。2枚のガラスに透明導電膜としてInO₂とSnO₂の合金であるITOをパターンニングし、ポリイミドを液晶配向膜として塗布する。次いで布で一定方向にラビング（擦る）ことで液晶の配列を揃える。その後、ギャップを整え周辺をシールしたもので、パターンにかかる電圧によって液晶がシャッターのように動作することで光の透過性を変化させて表示をする原理となっていた。

ブラウン管と異なり、非常に薄く軽量のディスプレイができるため、その後もSTNカラー液晶、TFTカラー液晶（1988年）、低温ポリシリコンTFTカラー液晶（1995年）、低分子・高分子有機ELディスプレイ（2001年）の順に開発が進められ、今なお進化を続けている。

ITO以外に配線形成材料を持たなかった白黒液晶ディスプレイ、STNカラー液晶ディスプレイの洗浄では、ガラス間ギャップより大きい約5ミクロン以上のパーティクルと、ポリイミドのはじきを起こすフィルム状有機汚染が主な除去対象物であった。このため、パーティクルの除去には純水によるブラシ洗浄、フィルム状有機汚染にはUV/O₃ランプ照射による酸化分解が用いられていた。ところが、トランジスタを画素ごとに配置し、多段階の階調表示をTN液晶により行うTFTカラー液晶ディスプレイが登場すると、上記の問題に加えて配向膜上に残存する人体剥離片などから液晶中に汚染が染み出し液晶保持特性が局部的に低下する不良が大きな問題として現れるようになった。さらに、ポリイミド膜上の有機汚染や水の局部的な乾燥ムラも、画像上では官能的に認知されるため、洗浄ではこれら二次汚染を防止することが必要となった。まず用いられたのがフロンによる洗浄である。フロンは有機物の適度な抽出効果があり、蒸気乾燥による均一な乾燥状態を得ることもできるため、非常に有用な洗浄液であった。しかし、フロンによるオゾン層の破壊がとりざたされるに至り、1989年に筆者らはいち早くTFT液晶ディスプレイのフロンレス洗浄技術を開発した。

1995年に発表された低温ポリシリコンTFT液晶ディスプレイは、半導体並のMOS構造を持ち、アモルファスシリコンのエキシマレーザアニールによるポリシリコン化によってアモルファスの1-5から50前後への高移動度化が図られている。基板サイズが550mm×650mm以上と大面積であることに加え、低コストで生産しなければならないTFTディスプレイにとって、安価で半導体なみの金属汚染や自然酸化膜の除去までをターゲットとした洗浄

技術の開発は必須となることは想像にかたくない。

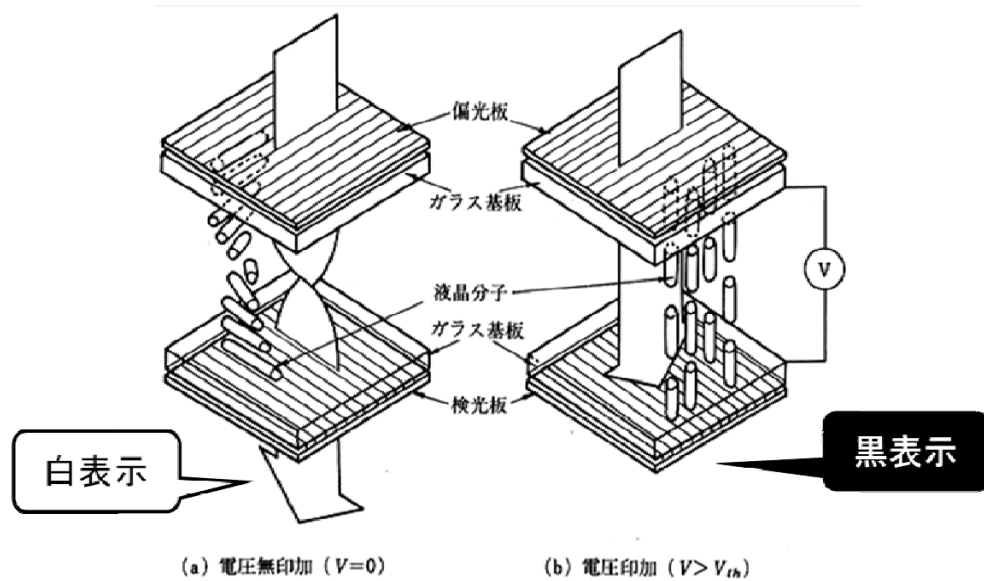
1－2－2 TFT-LCD の動作原理

ディスプレイの構造は次の図 1 のようになっている。ディスプレイにおけるピクセル（画素）は TFT (Thin Film Transistor) のマトリックスによって一つ一つ制御されている。グラフィック像を形成するためには光と色の 2 つの要素が必要となる。光は CCFLs (CCFL - Cold Cathode Fluorescent Lamp) によって背面から照射される白色の強力な光源である。最終的な像はこの白色光源に LCD (Liquid Crystal Display) 技術を用いて得られる。全ての色は赤・緑・青の 3 つの基本色から作ることができるため、それぞれの画素はこの 3 色を出すための液晶部を制御するトランジスタが組み込まれている。液晶は電圧の印加に伴って分子構造が変化する特殊な材料である。これによって、光源からの光の透過性を制御することができる。

それぞれの画素はトランジスタによって印加電圧を制御されており、発生した電界によって液晶の構造を変化させる。この印加電圧の制御はそれぞれの画素ごとに変化させることが可能であり、それによってそれぞれの画素ごとに色を変える。これらの画素がたくさん集まることで、赤・緑・青以外の色を表現することができる。

図 2 (a), (b) はカイラルネマティックと呼ばれる TFT-LCD 変化技術の一つである。図 2 (a) に示すように電圧を印加しない場合、透過する光線は液晶のねじれに従ってねじれる。これによって、透過した先にある 2 つ目の偏光フィルターも透過することができる。これは、CCFLs によって発生した光が全て透過することを示しており、視覚的には白色となる。図 2 (b) に示すように制御電圧が印加された場合、光源からの光線は液晶に沿って直進するため、2 つ目の偏光フィルターを透過することができない。そのため、視覚的には黒色となる。以上の原理によって、それぞれの画素に含まれる 3 色のフィルターの透過性を制御することで透過する光線の色を制御することができる。^{[1], [2], [3], [4], [5]}

図1 TFT-LCD の構造



TN 型表示方式の概念図(直交偏光板の場合)

社内教育資料“液晶ディスプレイの基礎”[4]より引用

図2カイラルネマティック液晶の原理

1－2－3 有機 EL ディスプレイの構造

図 3 に有機 EL ディスプレイの構造と発光原理を示す。TFT アレイ基板上に RGB3 色の EL 素子を形成し、SiN 等を水分や酸素の保護膜とする。その後対抗側に封止用のガラスを配置し不活性ガスを充てんしてガラスフリット等でシールを行って作製される。

電子と正孔が結合時に出て来るエネルギーで有機分子を励起し、これが基底状態に戻る時に発光する構造となっている。正孔輸送層には PEDOT/PSS が一般的に用いられており、EL 発光層には燐光や蛍光材料が使われ分子量数千～数 10 万のものを高分子材と称し、溶液に溶かせず、蒸着で膜形成する分子量数 100 のものは低分子材と呼ばれている。

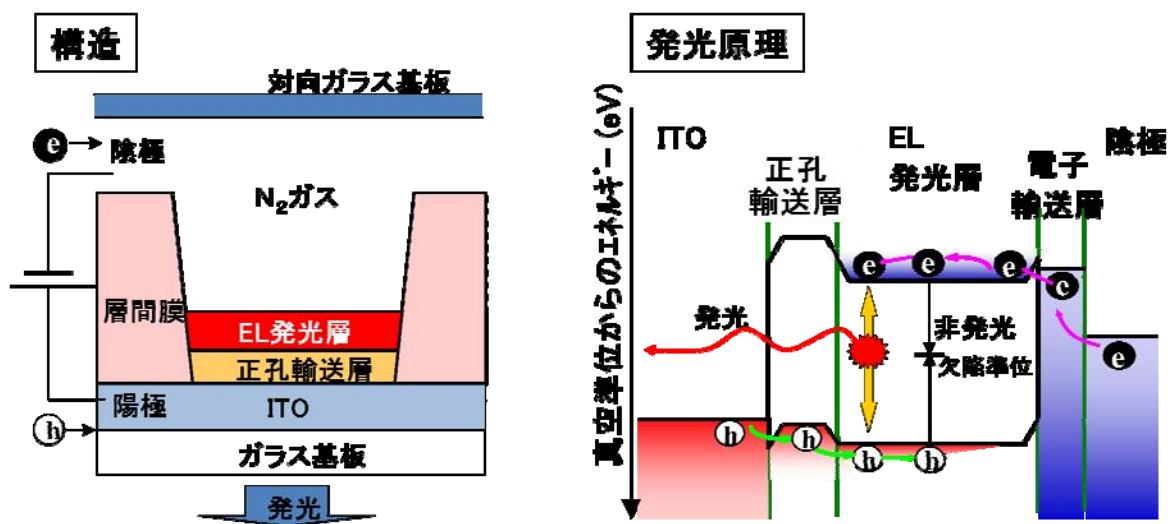
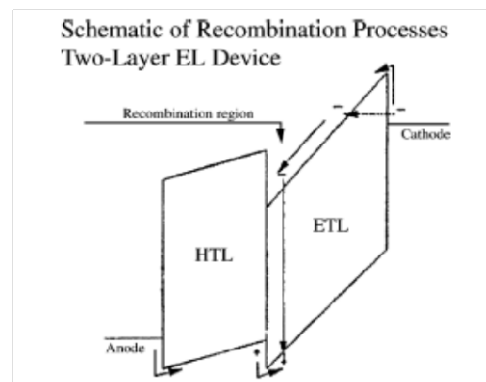


図3 有機 EL ディスプレイの構造と発光原理

1-2-4 有機 EL ディスプレイの動作原理

有機 EL 素子は 2 つの電極に挟まれた非常に薄い(0.2mm 以下)の有機蛍光層からなっている。基本的な 2 層有機 EL 素子は一方の層がホールを輸送し、もう片方の層では電子が移動する材料が選ばれる。2 層の界面では注入されたホールと電子が再結合し、この時に電界発光が起こる。この素子のアノードに例えばカソードに対して+の電圧が印加されると、アノードからホールを輸送する層 (HTL) にホールの注入が起こる。一方で、カソード側では電子が移動する層 (ETL) に電子の注入が起こる。注入されたホールと電子はそれぞれ反対の電荷をもつ電極側へ向かって移動し、ETL と HTL の界面のうち発光性がある ETL で電子とホールの再結合が起こる。この再結合に伴うエネルギーは光として放出され、アノード電極の透過性が高ければ発光が確認できる。図 4 に 2 層型 OLED のエネルギーレベルダイアグラムを示す。[6]

HTL と ETL の界面は非対称となっているのは HTL から ETL へホールが入り込み易くし、電子が戻らないようにするためである。これにより、界面付近で電子・ホールの再結合が起こる確率を向上させることができる。すなわち、HTL 層の最高被占分子軌道(HOMO)は ETL の HOMO よりも高くなっており、ホールは容易に ETL 内に入ることができる。一方、ETL の最低空分子軌道(LUMO)は HTL の LUMO よりも大幅に小さい値をとる。そのため、電子は ETL 内から出ることが困難となる。ETL 内でホールの移動性が低いことでホール密度が増加する。それによって再結合が起こる確率が増加するのである。さらに、この界面を電極部から十分に離すことによって、電極界面での消光確率を大きく低減することができる。これに 1 層加えた 3 層構造もまた良く知られている。これはホール・電子の再結合機能が高い発光層を HTL と ETL の間に挿入された構造をしている。この構造ではそれぞれの有機層は異なるため切り分けて最適な層を選択することができる。それによって、発光層もしくは再結合層は発光色選択し、効率の高い材料を選択することができる。同様に ETL と HTL もキャリアの輸送に最適な物性の材料を選択することができる。有機 EL の発光量はこの中間層に流れる電流密度に依存しているため、中間層を薄膜化することで抵抗を低減し、印加電圧に対して高電流にすることができる。[7], [8], [9]



L.S.Hung and C.H.Chen, Mat.Sci.Eng R 39 (2002) 143-222[1]より引用

図4 2層型 OLED のエネルギーレベルダイヤグラム [6]

1－3 半導体メモリ

1－3－1 不揮発性メモリの構造

フラッシュメモリは MOS の一種である。SRAM、DRAM 等のメモリは電源が切れればデータは全て消えてしまうのに対し、フラッシュメモリは電源を切っても 10 年以上データを保持し続けられる。他の MOS と異なる点は絶縁膜中にフローティングゲートを持っている点である。図 5 にフラッシュメモリの構造を示す。フローティングゲートとは、一般的には poly-Si 膜で形成され絶縁物である SiO₂ の中に浮いた状態（フローティング）になっているゲート電極を指す。フローティングゲートに電荷が貯まると電荷にとっては逃げるルートが無いいため半永久的にその状態を保つこととなる^[10]。これが不揮発性メモリと言われるゆえんである。フラッシュメモリを含む半導体集積回路（LSI）の製造工程は、成膜工程、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程、イオンドーピング工程の繰り返しで構成されている。この成膜前、エッチング後、イオンドーピング前後に様々な洗浄工程が入ることで初めて正常に動作する LSI を製造することができる。

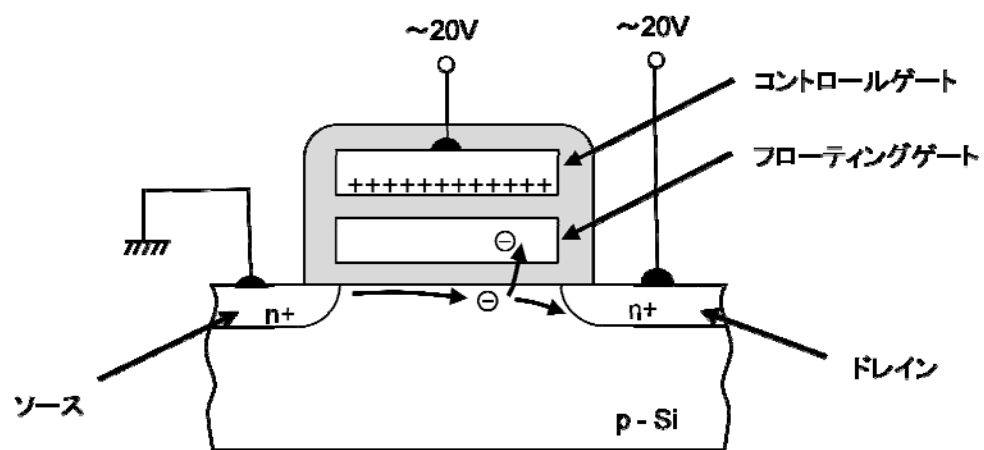


図5 フラッシュメモリの構造

1－3－2 不揮発性メモリの動作原理

この素子とゲートとドレインに高電圧を印加するとチャネル中の電子はドレイン電界に引っ張られて高いエネルギーを持ちいくつかの電子はゲート酸化膜を飛び越えてフローティングゲートに入る。もしくは酸化膜を非常に薄くすることでトンネル電流となって電子がフローティングゲートに注入される。図6にフラッシュメモリの動作原理を示す[9]。フローティングゲートに電子が注入されているとゲートに電位をかけても電流は流れない（図6（a））。一方で電子が注入されていない場合チャネルができて電流が流れる（図6（b））。

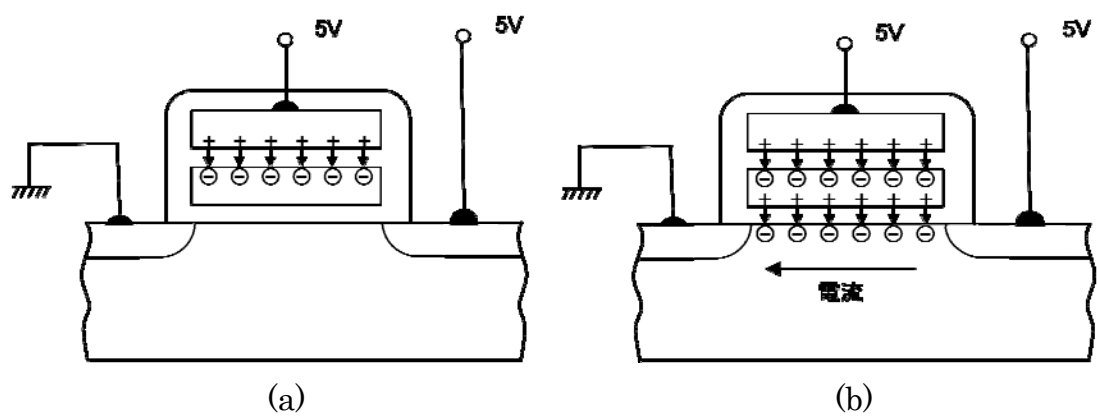


図6 フラッシュメモリの動作原理

1-4 RCA 洗浄法

1-4-1 RCA 洗浄の種類

半導体の洗浄技術は、1970年代に米国 RCA 社で開発された RCA 洗浄によって始まったといっても過言ではない。^[11] 図7に RCA 洗浄のまとめを示す。RCA 洗浄は、SC-1（アンモニア／過酸化水素／水）と、SC-2（塩酸／過酸化水素／水）、SH（硫酸／過酸化水素）、DHF（希フッ酸）で構成される。SC-1に含まれるアンモニアは、シリコンウエハをエッチングする効果がある。一方過酸化水素にはシリコンを酸化する作用があり、これらが競争反応を起こしながらエッチングが進行する。このとき、表層に存在するパーティクルは下地ごとリフトオフによって除去される。SC-2は塩酸の持つ強力な金属腐食性と、過酸化水素の酸化力で金属汚染を除去する洗浄液となる。シリコンと結合した Cu 汚染も除去可能である。SHは主に有機物を除去する洗浄液で、インプラされた変質レジストですら除去する能力がある。DHFは、シリコン表層に形成される自然酸化膜を除去すると同時に金属汚染も腐食溶解させることができる。これらの洗浄プロセスはその用途に応じて半導体製造プロセスに組み込まれ、全工程の約30%を構成し重要な位置付けを占めてきている。

その後長く抜本的な洗浄技術の見なおしはなされてこなかったが、1980年代に入って集積度の向上に対して SC-1 洗浄ではパーティクルを除去する能力が不足しはじめるに至った。はじめに考えられたのは SC-1 やそれに続く純水リンス槽内で20KHz～40KHzの低周波の超音波を併用することであり、一応の成果を収めたが、やがて微細化した配線の欠損やシリコンウエハの結晶欠陥を誘発することが明らかとなってきた。そこで再び米国 RCA 社では、1984年に Warner Kern らによって600KHz～1MHzの極超音波を上記化学洗浄と洗浄槽内で併用するメガソニック洗浄技術を開発・発表した。^[12] 本周波数帯域を用いた理由は、上記欠陥が超音波の強力なキャビテーションによって引き起こされていることと、定在波ピッチの大きさが除去するパーティクルの微細化に合わなくなってきたためである。本方法は誠に優れた手法であり、高周波化することでキャビテーションの発生は極小化され、シリコン結晶欠陥や配線欠損を抑止しながらサブミクロンクラスのパーティクルの除去が効果的に行えるようになり、1M～4Mビット DRAM の日本の躍進に大きく寄与した。1990年代に入ると、さらに微細化が進行し DRAM のビット数は64Mに達し、残留金属汚染のレベルはアルカリ洗浄液である SC-1 中でのメタル再付着やシリコンの表面あれを許さぬ状態となってきた。そこで開発されたのがオゾン水洗浄である。これは空気中での放電や水電解により発生した数 ppm のオゾン水を水に溶解させるもので、強力な酸化力によりパーティクルや金属汚染の除去に効果がある。90年代半ば以降は企業における地球環境への配慮も求

められるようになり、薬液の使用量を抑えながら金属汚染やパーティクルを除去するために電解イオン水の応用も試みられるようになった。しかし、この時点ではオゾンや電解イオン水を用いることが可能な洗浄装置がバッチ式のみしかない上に、オゾン水中のオゾン濃度も数 ppm しかなく、強固なレジストなどの有機物汚染を除去することはできず、R C A洗浄の代替には至らなかった。また、1 2 8 M～5 1 2 M ビット世代の DRAM や不揮発性メモリ、ロジックデバイスの製造プロセスでは、CMP プロセスの登場によってバッチ式ではなく再付着の少ない枚葉式の化学洗浄が求められるようになってきた。また、配線低抵抗化を狙って化学的に脆弱な Cu 配線も要求されるようになり、化学的低ダメージでなおかつ枚葉プロセスを可能にする洗浄方法が待たれてきた。

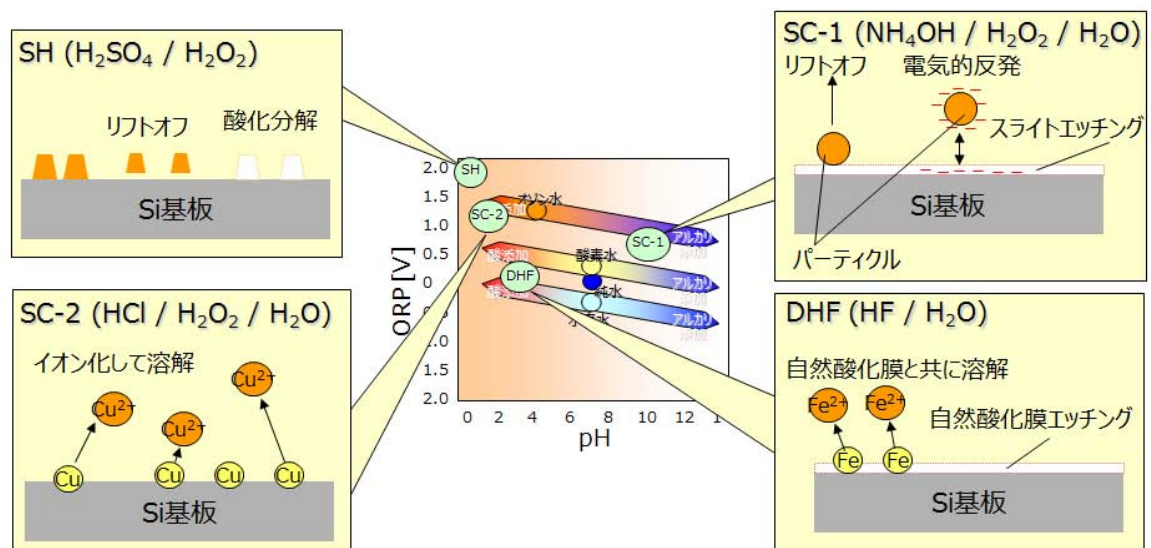


図7 半導体、液晶の洗浄方法（RCA 洗浄）

1-4-2 課題

半導体や液晶基板の洗浄では、従来1-4-1で示すようなRCA洗浄や界面活性剤、HFなどによる洗浄が行われてきた。パーティクルや金属汚染、フィルム状有機物やシリコン酸化膜などの除去に大きな効果を示すこれらの方法は、現在も超精密洗浄で用いられ続けている。しかし濃厚な薬液を使用するため大量の酸アルカリを消費すると共に薬液除去のために大量の純水を必要とする。環境面やコスト面だけでなく、安全面、運搬、装置へのダメージ等様々な課題がある。

SC-1は、アルカリエッチングでのシリコン表面のラフネスの増加、マテリアロス等の問題に対し、過酸化水素の添加によりシリコン表面を酸化し、よりエッチングレートの小さいシリコン酸化物とすることでエッチングレートを落としこの問題の解決を狙ったものである。近年のデバイスではマテリアロスの問題が大きくなってきており、過酸化水素による酸化でも抑制しきれなくなっている。この対策のために薬液濃度を下げる方法が取られているが、十分なパーティクル除去能力が得られない問題がある。そこで、アンモニア濃度を下げてラフネス増加を防ぎ、 ζ 電位の効果を補完する意味で界面活性剤の添加を行う動きもある。

SC-2では広い範囲の金属不純物を除去することが可能であるが、塩酸の揮発性および腐食性は高く、雰囲気制御を行っているつもりでも、洗浄装置の金属部分を腐食し、かえって金属不純物を増加させると共に、装置寿命を短くしてしまう欠点もある。さらに過酸化水素水の使用には安全面（高濃度での運搬不可（爆発性の物質））、天災などにより工場へのデリバリといった潜在的な問題がつきまとう。実際東日本大震災の際は過酸化水素水の供給問題が発生した。地球規模での環境問題、一層の生産コストの削減に加えて安全面、装置ダメージまで複合的な要求に対しては従来の方法だけでは明確な解答は得られないと言える。

1-5 Photo Engraving Process(PEP)法

1-5-1 PEP法の基本構成

図8にフォトリソグラフィプロセスの概略図を示す^{[10]・[13]・[14]}。加工する層の上にフォトレジスト膜を形成する（図8(a)）。スピンコータによりフォトレジストをウエハ表面に均一に塗布する工程である。真空チャックされて高速回転しているウエハ上にフォトレジスト溶液を滴下し遠心力でウエハ全面に広げて均一に塗布する。次にフォトレジスト膜の溶媒を蒸発させるため100℃前後のベーク（PAB：Post Applied Bake）を行った後（図8(b)）、露光装置を用いて原版の回路パターンが形成されたフォトマスクを介してウエハ上に光を照射しフ

オートレジスト膜に微細パターンを露光する（図 8 (c)）。露光後、レジストの未塗後部と露後部の現像液に対する溶解度差を利用してレジストパターンを得る。ノズルからウエハ上に現像液を滴下し、スピナによりウエハを回転させて現像液をふりきる（図 8 (d)）。

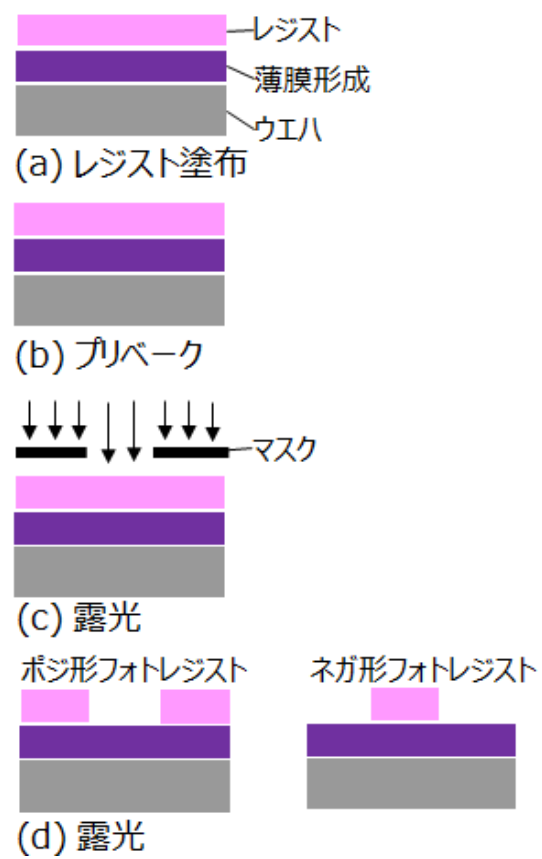


図8 フォトリソグラフィプロセスの概略図

1-5-2 課題

1-5-1 で述べた PEP プロセスでは、いったん基板全面に膜を形成し、マスクで露光し現像液、剥離液による処理を行って所望のパターンを形成する。そのため膨大な装置が必要となり、間材・直材のロスが発生する。最近のデバイスではパターンの微細化が進んでいることから露光、現像に求められる精度が高くなり、レジスト膜に μm レベル以下の高い平坦性が必要となる。レジスト膜形成ではスピコートを用いることが主流であるが、高額なレジスト材料を 10% 以下という低い使用効率で使うことになるため省材料化が強く求められている。

1-6 本研究の目的および論文の構成

本研究では、半導体の製造工程の中で重要性を増している洗浄工程での酸・アルカリ薬品の使用量削減、並びに新たな成膜手法として注目をあびている有機 EL の塗布成膜工程で材料使用量を削減するインクジェット法の高性能化についての研究を行った。

第 1 章では液晶と有機 EL ディスプレイの構造と動作原理、既存の形成方法として標準的な洗浄手段である RCA 洗浄法、PEP によるリソグラフィー法についての位置づけを示す。

第 2 章では電解水・機能水の製造方法についての研究事例、第 3 章から第 5 章までは、音波励起ガス溶存水による洗浄についての研究事例を述べる。

第 6 章では PEP 法に替わる手法としてディスプレイ用のインクジェット塗布技術の研究事例、第 7 章では低分子有機 EL 材料をナノインク化することでインクジェットによる塗布を可能にした研究事例を述べる。以上を第 8 章でまとめる。

参考文献（第一章）

- [1] J. Y. Kwon, D. J. Lee and K. B. Kim, Elec. Mat. Lett., 7, 1, pp1-11, 2011.
- [2] K. Tarumi, M. Bremer and T. Geelhaar, Annu. Rev. Mat. Sci, 27 ,pp423-441, 1997.
- [3] P. J. Pardo, A. L. Perez, M. I. Suero, Displays. 25, 4, pp159-163, 2004.
- [4] 社内教育資料 “液晶ディスプレイの基礎”
- [5] ELSIN LTd. 記事 <http://www.lcdrepair.eu/principle-tft-lcd/>
- [6] L.S.Hung and C.H.Chen, Mat.Sci.Eng R 39,pp143-222 ,2002.
- [7] Y.Sun et al, Nature.lett, 440, 13, pp908-912, 2006.
- [8] H.Aziz and Z.D.Popovic, Chem.Mater. 16,pp 4522-4532, 2004.
- [9] S.Reineke et al, Nature. Let, 459, 14, pp234-238, 2009.
- [10] 柴田直、山本隆一、富永四志夫、高橋盛、東郷良育、“VLSI テクノロジー入門”、平凡社
- [11] W. Kern,D.A. Puotinen, ”Clean Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology”, RCA review,pp187-206,1970.
- [12] S. Schwartzman, A.Mayer, W. Kern, ”Megasonic particle removal from solid-state wafers”, RCA review, vol. 46, no1, pp. 81-105 ,1985.
- [13] 岡崎信次、“半導体・液晶ディスプレイ フォトリソグラフィ技術ハンドブック”、リアライズ理工センター
- [14] 大野勇人, ”半導体プロセスハンドブック”, プレスジャーナル

第2章 電解水の製造方法とその洗浄効果

2-1 はじめに

半導体や液晶基板の洗浄では、従来 RCA 洗浄や界面活性剤、HF などによる洗浄が行われてきた。パーティクルや金属汚染、フィルム状有機物やシリコン酸化膜などの除去に大きな効果を示すこれらの方法は、過去数十年にわたって超精密洗浄の主役として今も君臨している。しかし、地球規模での環境問題や一層の生産コストの削減要求に対しては、従来の方法だけでは解決策は見出せない。ここで注目されてきたのが電解オゾン水、電解イオン水^[1]などのいわゆる電解水を用いた洗浄技術である。電解水とは文字どおり、電解技術を利用した洗浄液の製造法である。水電解により活性なガスを生成させこれを膜を介したガス交換で純水中に再び溶解させるものと、直接水や微量の薬品を溶解させた水を電解して洗浄液として利用するものがある。電解オゾン水は前者に属し、電解イオン水は後者に属している。共通しているのは、電解技術を用いて洗浄液中に洗浄に寄与する活性種を作り出すことにより、洗浄用薬品の使用量を大幅に減少させられることである。以下に電解イオン水・電解オゾン水についてその洗浄効果について検討した結果を述べる。

2-2 電解水製造装置の構造と特徴

2-2-1 オゾン水発生装置

図1に電解オゾン水発生装置の概略図を示す^[2]。純水を電解してオゾンガスを生成させ、テフロン膜を介してガスを純水中に溶解させてオゾン水を生成させる。同時に発生する水素ガスは、触媒燃焼によって処理する構造になっている。オゾンガスは飽和水蒸気雰囲気での膜を介しての溶解となるため、酸素ガスをもとに放電方式でドライオゾンガスを生成させるよりも高効率で濃度の高いオゾン水が生成できる。

2-2-2 2槽式電解イオン水発生装置

図2に2槽式電解イオン水発生装置の概略図を示す^[3]。電解槽はイオン交換膜によりアノード室とカソード室の2室に分けられている。また、アノードとカソードはイオン交換膜を挟んで対抗しており、イオン交換膜に接している。このため、このイオン交換膜を SPE (Solid Polymer Electrolyte) として電界を支持し、超純水の電解も可能な構造となっている。カソードの材質には各種材質が使用可能であるが、Pt が最も一般的に用いられる。アノードの材質は各種検討されているが、一般に安定とされている白金族の金属を用いた場合でも ppb レベルで金属汚染が液中に溶出する。著者らの検討によれば、現在のところ Ir 酸化物系の電極 (DSE: Dimensionally Stable Electrode) が最も安定性

が良く、塩化物イオン存在下でも数十 ppt 以下の溶出量に抑えられている。
アノード室とカソード室に純水を流しながら電気分解を行なうと、アノード室からはアノード水、カソード室からはカソード水を連続的に生成できる。

2-2-3 3槽式電解イオン水発生装置

図3に筆者らが開発した3槽式電解イオン水発生装置の概略図を示す。^[4]
電解槽はイオン交換膜によりアノード室とカソード室と中間室の3室に分けられている。原理は2槽式と同様であるが、中間室にはイオン交換樹脂が充填されていて、通水できるようになっている。この中間槽に通水する事により、アノード室とカソード室間のガスやイオンの移動を抑える事が出来る。アノードとカソードの材質、生成の仕方については2槽式と同様である。

3. オゾン水の洗浄能力

3-1 金属汚染の除去

オゾン水は高い酸化力を持ち、弱酸性の液体である。このため、ほとんどの金属は酸化され、イオン化して液中に溶出し易くなる。また、その酸化性のためにシリコンも酸化する。したがって、シリコン上の微量金属不純物除去を考えた場合、金属の液中への溶出の速度とシリコンの酸化速度が競争し、たいいてい場合は酸化膜中に金属不純物を取り込まれる事になる。このため、オゾン水のみでの処理ではシリコン上の金属不純物を取りきる事は出来ない。この対策として考えられたのがオゾン水/HF 混合液処理や筆者らが開発したオゾン水-HF 逐次処理^{[5][6]}である。この方法では、オゾンによる金属不純物の酸化溶解に加えて金属不純物を取り込んだ酸化膜も除去するために高い清浄度が得られる。枚葉式でのオゾン水-HF 逐次処理、特に繰り返し処理^[7]を行なうと高い清浄度が得られ、ウエハ表面の平坦性が向上することが報告されている。^[8]

(図4)

4. 電解イオン水の洗浄能力

4-1 金属汚染の除去

電解イオン水には大別してアノード（+極）側の水とカソード（-極）側の水があり、それぞれ純水を電解した場合と薬品を添加して電解した場合でその液の挙動が異なる。添加する薬品としては塩酸、アンモニア、塩化アンモニウムなどが一般に用いられている。塩酸を加えた場合または塩化物イオンを含む塩を加えた場合は、アノード反応として塩化物イオンの酸化による次亜塩素酸イオンの生成が起こる。この時解離して次亜塩素酸イオンの状態になっているか、次亜塩素酸として存在するかはその時の pH に依存する。また、塩を添加し

た場合でもアノードでは水の電気分解によりプロトンが生成し、そのカウンターイオンとして塩化物イオンが存在するためにイオンバランスがとれて酸性を呈する。このため、一般にアノード水は酸性で酸化性の強い液体となり金属不純物除去に良い。また、純水を電解したアノード水では水の分解反応により酸素が生成する。また、この時生成するプロトンがカウンターがないために安定して存在することが出来ず、最終的に中性となる。したがって、純水を電解したアノード水は若干酸化還元電位の高い中性の液体となる。

2-2-3で示したアノード水を用いてシリコンウエハ上の金属不純物除去効果について評価した結果を図5に示す。強制汚染は $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^2$ レベル、枚葉洗浄により評価を行った。図5より、純水単独と純水電解アノード水単独では金属不純物除去能力はほとんど変わらず、Niについては逆に純水より純水電解アノード水の方が除去能力が低い結果となった。しかし、塩酸を 40mmol/l 加えると純水に比べて金属不純物残留量が Fe で 1/3、Al で 1/2、Cu, Zn で 1/10 まで減少した。しかし、この結果は単独の洗浄として満足できるものではない。

次に希フッ酸処理を組み合わせた例を図6に示す。純水+希フッ酸処理により、Fe、Al は検出下限以下まで除去されているが、Cu、Zn の残留がみられる。これに対し、純水電解アノード水+希フッ酸処理では Cu の残留量が 1/10 まで減少している。さらに塩酸添加アノード水+希フッ酸処理では Cu は検出下限以下まで除去されている。^[9]

これらの結果より、アノード水単独では塩酸添加の有無に関わらずシリコン表面の酸化膜に取り込まれるような金属不純物の除去は不可能であることが分かる。これは、金属不純物を酸化し、イオン化して溶かし出すスピードよりもシリコンを酸化するスピードがまさっており、生成する酸化膜中に金属不純物を取り込んでしまうためと考えられる。したがって、希フッ酸を併用してシリコン上の酸化膜を除去するプロセスを組むことが可能ならばその欠点を補える。希フッ酸との組み合わせとしてアノード水は洗浄液として有用であるといえる。

4-2 パーティクルの除去

電解イオン水のカソード（一極）側の水では、水の電気分解により水素が発生する。この時生成する水酸化物イオンはアノード水の場合のプロトンと同様に、アンモニウムイオンのようなカウンターイオンがあれば安定に存在し、アルカリ性を呈する。添加する薬品としてはアンモニア、塩化アンモニウムなどが一般に用いられている。

このようなカソード水ではシリコンがエッチングされる。このため、RCA 洗浄の SC-1 洗浄のような効果があり、パーティクルを下地ごとリフトオフする効果

が期待される。同様の効果は薬品を添加しない純水電解のカソード水についてもみられる。図 7 では $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの除去能力は非常に高いものの、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ のパーティクルは逆に増加している。しかし、この $0.1\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の領域に検出されているのはパーティクルではなくシリコンのエッチングによる表面あれであると考えられる。この系には水素とシリコン以外に電子の授受を出来る化学種が事実上ないため、反応は水素を酸化剤とするシリコンと水素との電気化学的反応である可能性が高い。このため、電解カソード水を用いなくとも水素を溶解させれば同様の液として機能する。ただし、水素ガスを使用することになるので、安全上の問題から電解イオン水を選択することが望ましい。また、アンモニアまたはアンモニウムを添加したカソード水では pH もアルカリにシフトしており、 ζ 電位の考え方からもパーティクル再付着を抑制する領域にある。したがって、エッチングレートを制御する手段を併用すれば SC - 1 に変わり得る洗浄液として有望である。

図 8 は Cu 表面をオゾン水、アノードイオン水、純水で処理した際の酸化状態をオージェ電子分光法で調べたもので、オゾン水の場合は酸化深さが 12nm に及んでいるが、アノードイオン水では最表面の酸化度は高いものの、純水と同程度の深さまでしか酸化が及んでいない。図 9 はオゾン水で処理された Cu 表面を光学顕微鏡で観察した写真である。腐食により穴があいていることがわかる。図 10 はオゾン水、アノードイオン水、純水で 8 インチシリコン各膜表面を洗浄した際の、パーティクル残存数を示したものである。アノード水、オゾン水では純水と比べて除去が進んでいる。

4-3 まとめ

電解イオン水およびオゾン水の生成方法とその洗浄効果について検討した。ウエハサイズの 12 インチ化や液晶基板のサイズ拡大によって枚葉薬液洗浄の必要性が増している。一方で、コスト面からは間材の削減は急務となってきた。この点で電解オゾン水とイオン水を用いた洗浄技術は、洗浄用薬品や純水の使用量を劇的に減少させる有効な手段となりうる。

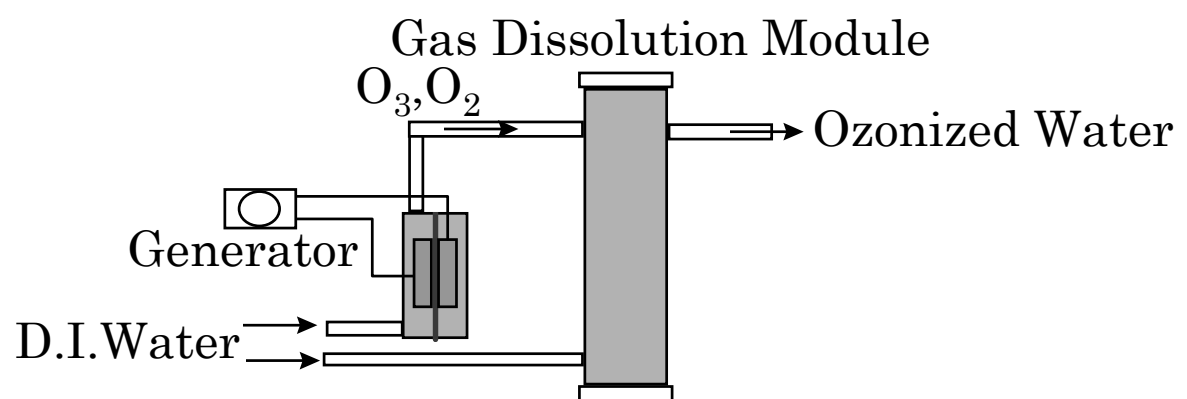


図1 オゾン水製造装置の構造

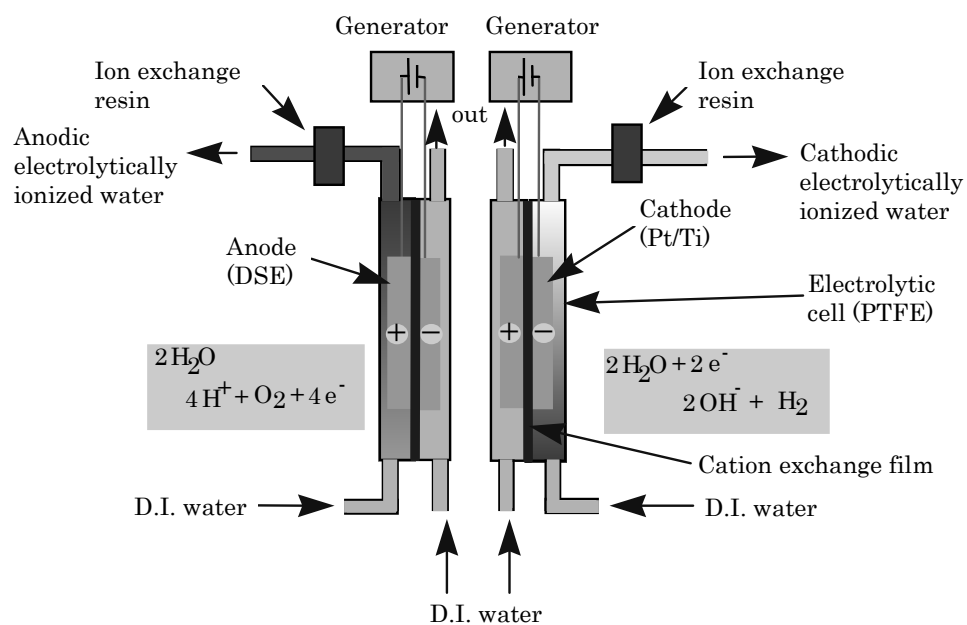


図2 2槽式電解イオン水製造装置の構造

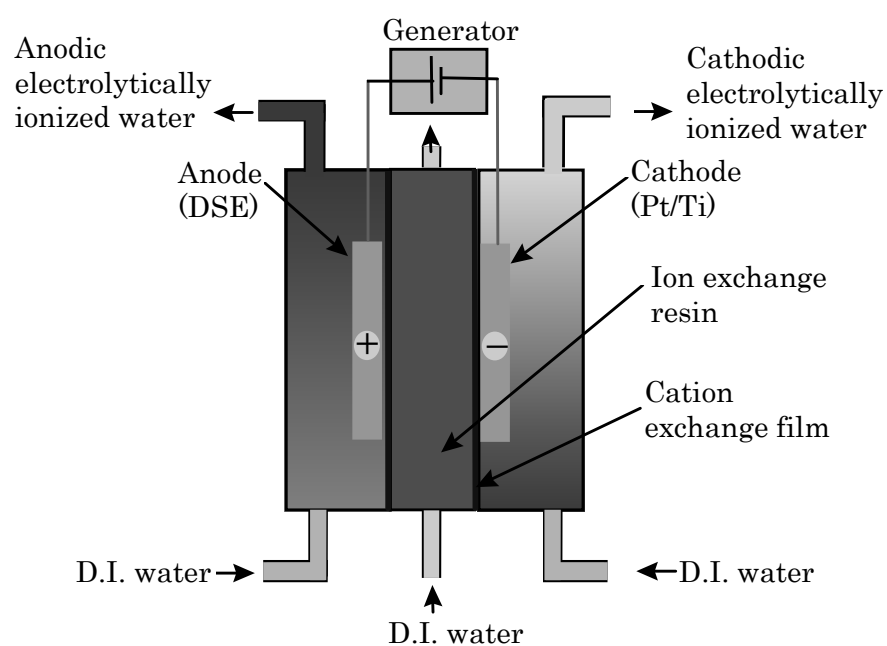


図3 3槽式電解イオン水製造装置の構造

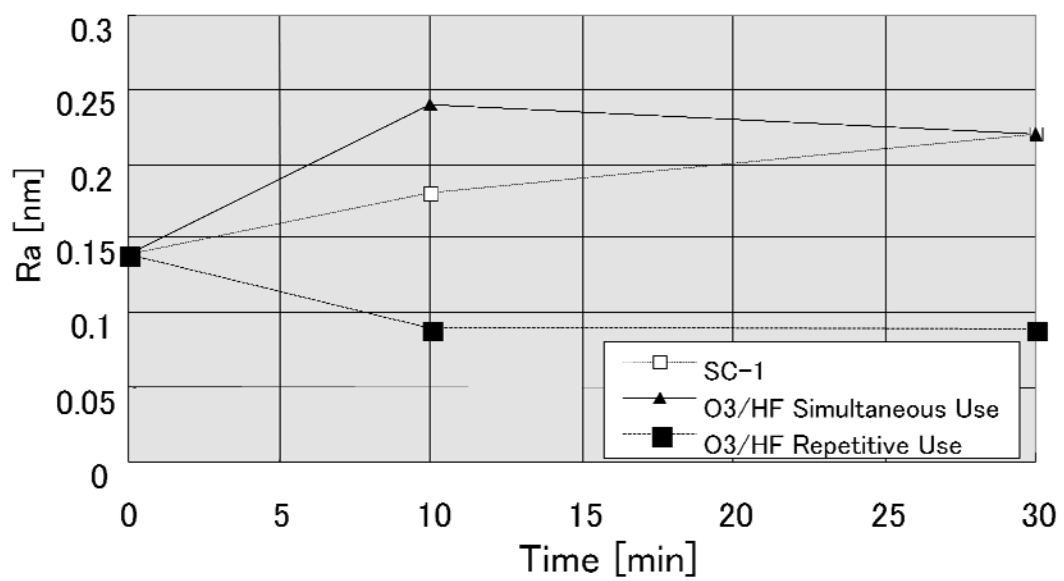


図4 オゾン水とHF 処理による Si ウエハ表面
粗さの変化

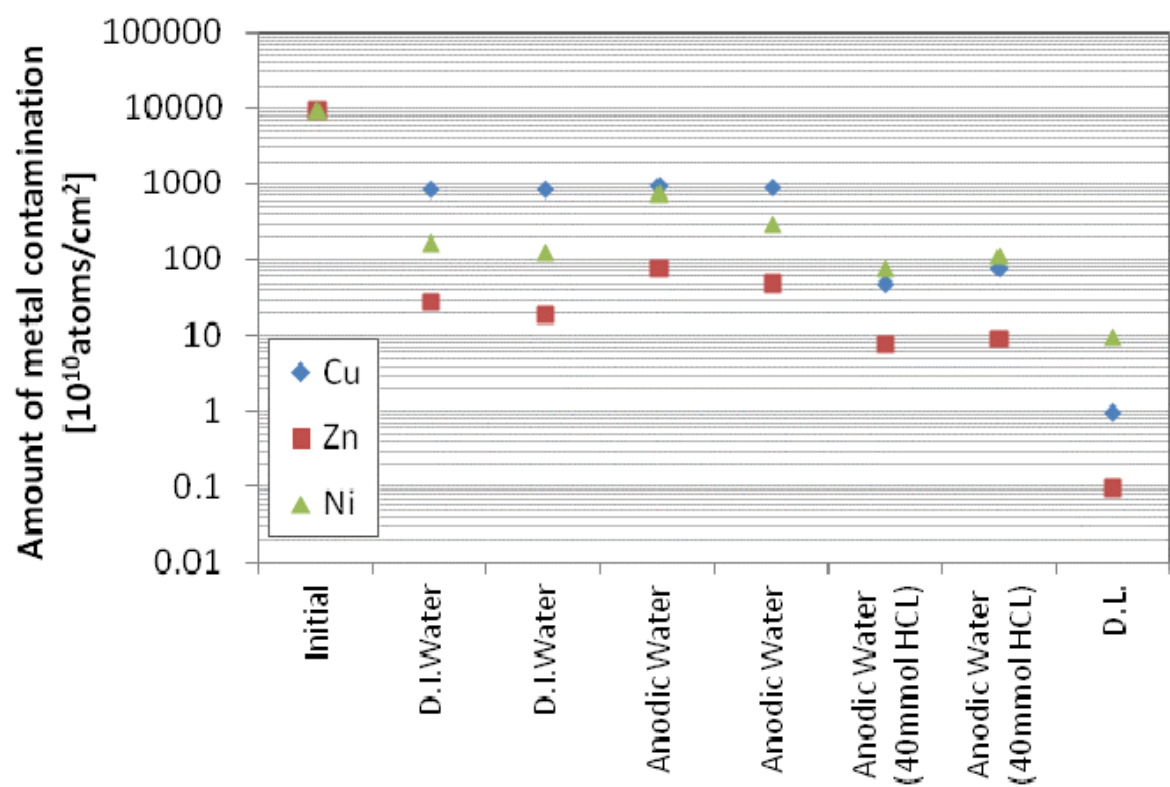


図5 各種イオン水洗浄後の金属汚染レベルの比較

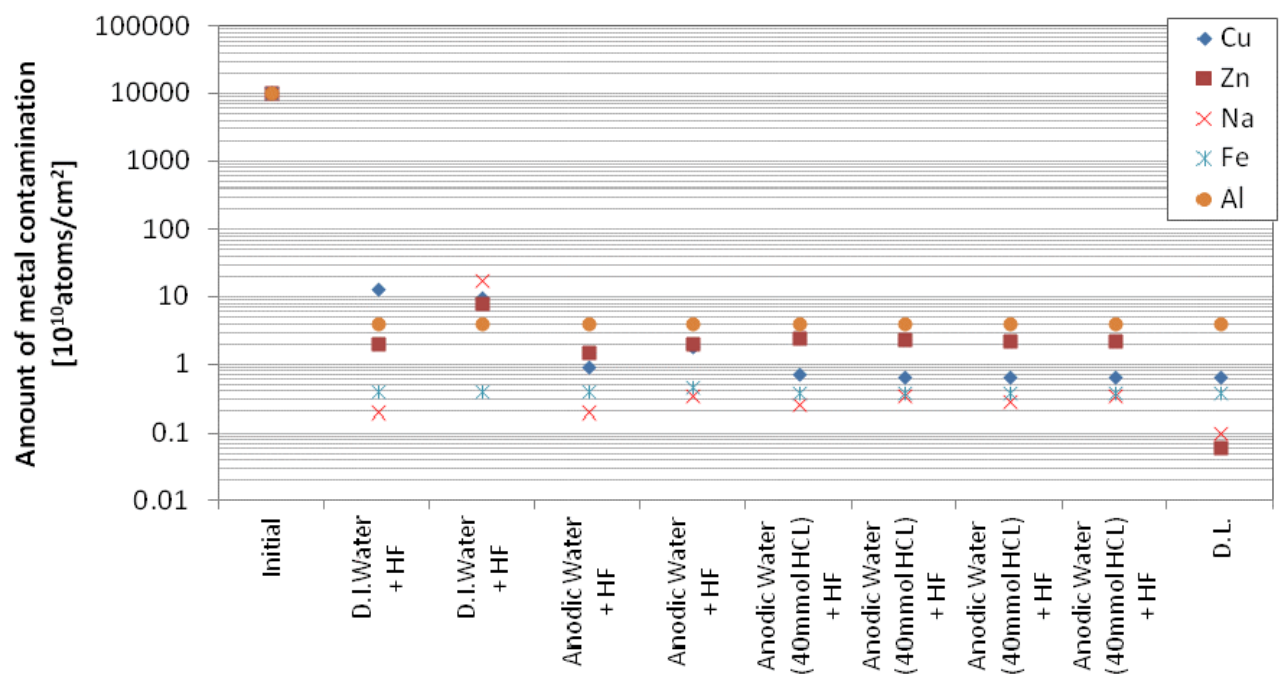


図6 各種イオン水＋フッ酸洗浄後の金属汚染レベルの比較

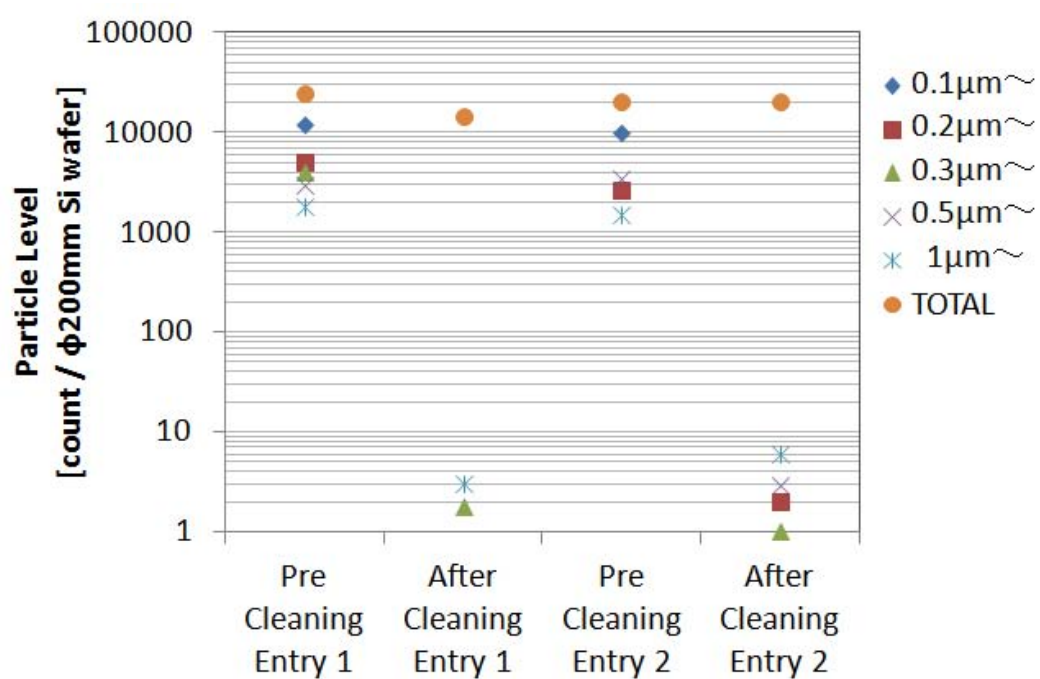


図7 各種カソード水洗浄後のパーティクル汚染レベルの比較

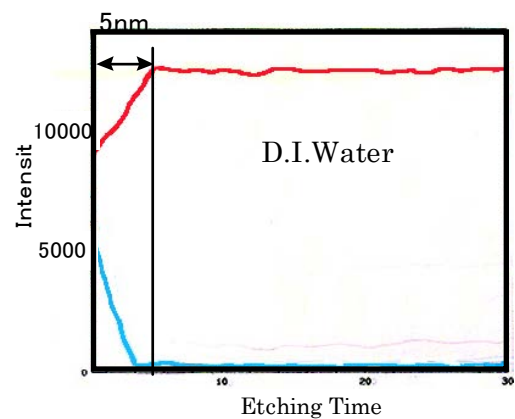
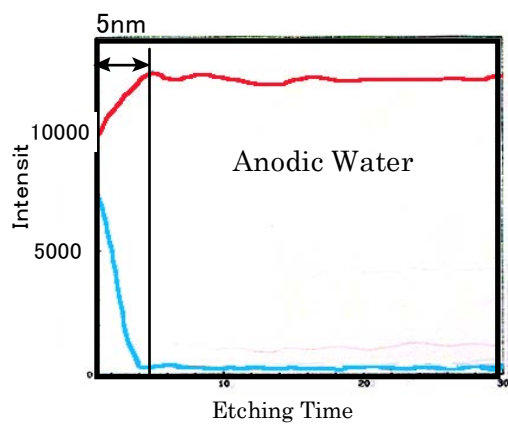
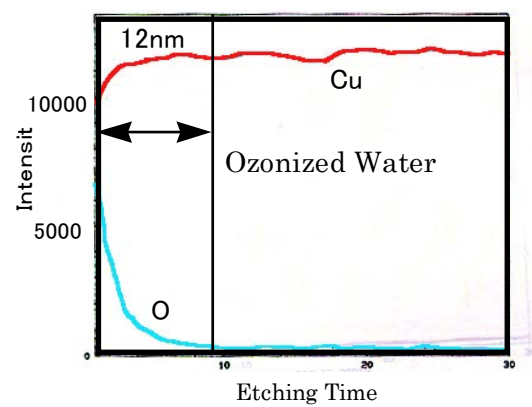


図8 各種イオン水洗浄後の Cu 膜の深さ方向
分析結果



図9 オゾン水洗浄による Cu 膜表面のピッチング
コロージョンの様子

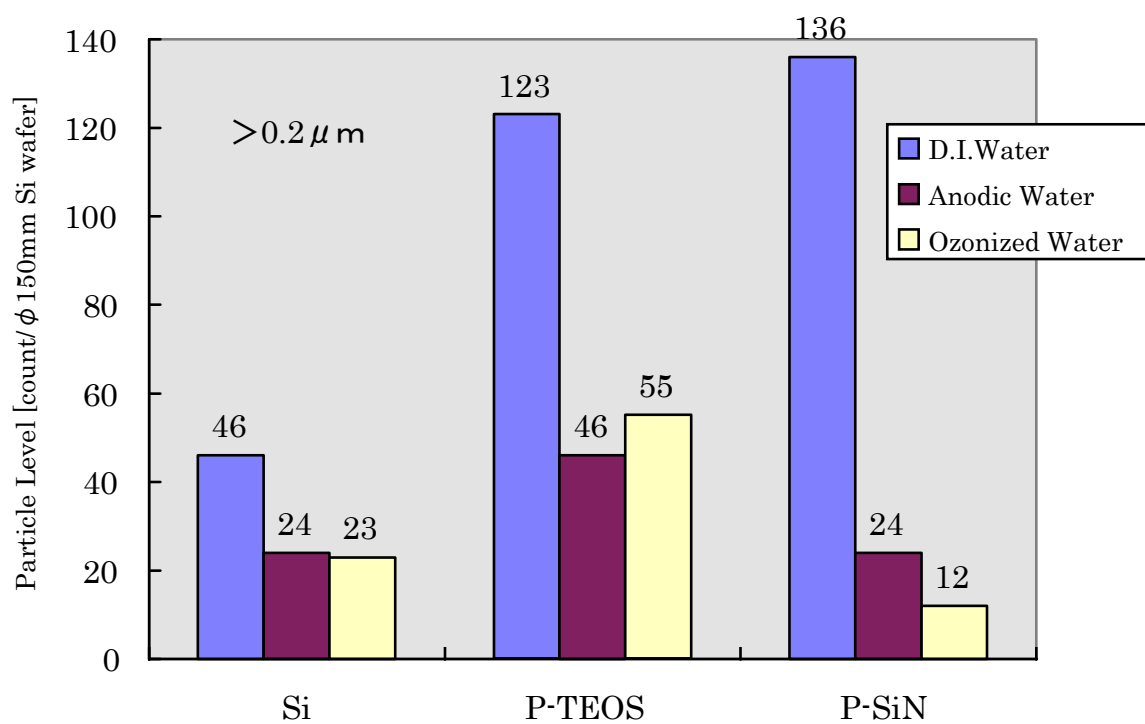


図10 CMP＋洗浄後のパーティクル残存レベルの比較

参考文献（第2章）

- [1] 澄田修生：「電気処理水」新しい水の科学と利用技術 pp190-pp199, 1992.
- [2] M. Kato, Y. Nishiki, S. Nakamatsu: " Polymer electrolyte-type electrochemical ozone generator with an oxygen cathode" : Journal of applied electrochemistry 24 pp489-494,1994.
- [3] N. Sakurai, N. Hayamizu, M. Higuchi and H. Ohkawa: "Liquid Crystal Display Substrates Cleaning with Electrolysis Ionized Water" : Display Works' 97,1997.
- [4]今岡孝之：「半導体表面ウェットプロセスへの電解イオン水の応用」ウルトラクリーンテクノロジー Vol8 No.3 pp.165-170,1996.
- [5]Pat.
- [6]速水直哉，桜井直明：「酸化，DHF 処理による Cu 汚染の除去」第 42 回応用物理学関係連合講演会予稿集,1995.
- [7]T. Hattori, T. Osaka, A. Okamoto, K. saga and H. Kuniyasu, "Contamination Removal by Single-Wafer Spin Cleaning with Repetitive Use of Ozonized Water and Dilute HF" J. Electrochem. Soc.,Vol145, No.9,1998.
- [8] 平塚八郎，黒川禎明，松嶋大輔：「オゾン水と弗酸を用いた枚葉処理による S i ウエーハ表面粗さ改善」第 45 回応用物理学関係連合講演会予稿集,1998.
- [9]桜井直明，速水直哉，間瀬康一，松井嘉孝：「超純水電解イオン水による Cu-CMP 後洗浄」第 59 回応用物理学会学術講演会予稿集,1998.

第3章 音波励起溶存酸素水の性質と洗浄効果

3-1 はじめに

第2章で電解イオン水にはアノード側で酸素、カソード側で水素が溶解し、それが酸化力を高めたり還元性を増したりすることによって金属汚染やパーティクルの洗浄効果に影響を及ぼしていることを述べた。

そこで、直接酸素、水素等を溶解させ、それに音波によるアシストを加えてラジカル発生を狙うことで、より洗浄効果を高めることを検討した。本章では音波励起溶存酸素水について研究した内容を報告する。

3-2 実験方法

3-2-1 溶存酸素濃度とラジカル発生量の測定

図1に示す装置を用いて、脱気した純水中に0~40ppmまでの酸素を溶解させ、液体セルに通水して封入し、スピントラップ剤である5,5-Dimethyl-1-pyrroline 1-oxide (DMPO) を注入してから1.6MHzの極超音波ノズルで液体セルに封入したのと同じ酸素溶解水による音波照射を60秒間行った。セルはESRでラジカルのスピン数を測定した。定量のためMnマーカを比較に使用した。^{[1] ~ [9]}

3-2-2 パーティクル除去能力の評価

3-2-1に示した装置を用い、0.136ミクロンのポリスチレン (PS) 系ラテックス粒子を汚染パーティクルとして分散した塗布した8インチp型ウエハに、音波励起MHz洗浄を60秒+1wt%の希HFで30秒間処理し純水リンスを1分間行った後パーティクル残留量を評価した。測定にはWM-3000を用いた。

3-2-3 金属汚染除去能力の評価

3-2-1に示した装置を用い、Cu原子吸光標準液により原子濃度 $1.6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ まで汚染させた8インチp型ウエハに、音波励起MHz洗浄を60秒実施した。溶液は脱気した純水、溶存酸素40ppm溶液を用いた。続いて1wt%の希HFで0秒、30秒間処理し純水リンスを1分間行った後パーティクル残留量を評価した。測定にはWM-3000を用いた。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 溶存酸素濃度とラジカル発生量

溶存酸素がOHラジカル生成に与える効果を確認するため、純水への溶存酸素濃度と生成したOHラジカル量の関係を調べた。(図2)

酸素濃度が増加するに伴ってOHラジカルの発生量も増加していることがわか

る。

3-3-2 パーティクル除去能力

図3に、溶存酸素濃度とパーティクル除去率の関係を示す。溶存酸素量が増えるとパーティクル除去率が向上している。

3-3-3 Cu 金属汚染の除去能力

図4に結果を示す。純水 MHz と希 HF 処理の併用で $1.1 \times 10^{11} \text{atoms/cm}^2$ までであるのに対して 40ppm の溶存酸素水では希 HF 処理と併用して $9 \times 10^9 \text{atoms/cm}^2$ まで除去能力が向上している。溶存酸素がない音波励起洗浄＋希 HF 洗浄と比べて、40ppm の溶存酸素水洗浄＋希 HF 洗浄では、残留 Cu 汚染が一桁以上減少していることがわかる。

3-4 まとめ

純水が脱気状態の場合は、音波を照射しても OH ラジカルの発生は見られておらず、溶存酸素濃度に応じて OH ラジカルの発生量が増加しその量に応じてパーティクルの除去能力が向上している。Cu 汚染の除去に関しても、音波励起溶存酸素水＋希 HF 処理の方が音波励起脱気純水＋希 HF よりも優れている。その他の処理条件は同一である。図5に OH ラジカル発生モデルを示す。純水中に酸素が溶存しているところに音波が照射されキャビテーションが発生すると、 H_2O , O_2 分子間相互作用を超えるエネルギーが発生し分子内の結合が切断される。ラジカルとしては OH ラジカルと H ラジカルの発生可能性があるが、酸素の存在下では OH ラジカル生成が促進されている。

図6に、パーティクル除去の推定メカニズムのモデルを示す。OH ラジカル発生によりウエハ上のパーティクル付着部のわずかな有機物が酸化分解される。

さらに音波による振動とキャビテーションによる物理的な力でパーティクルが除去されると考える。また、Cu 汚染の除去効果が音波励起溶存酸素水＋希 HF の場合には OH ラジカルの高い酸化能力によって Cu 汚染層が音波励起洗浄時に十分酸化され、希 HF で効果的に除去できたものとする。

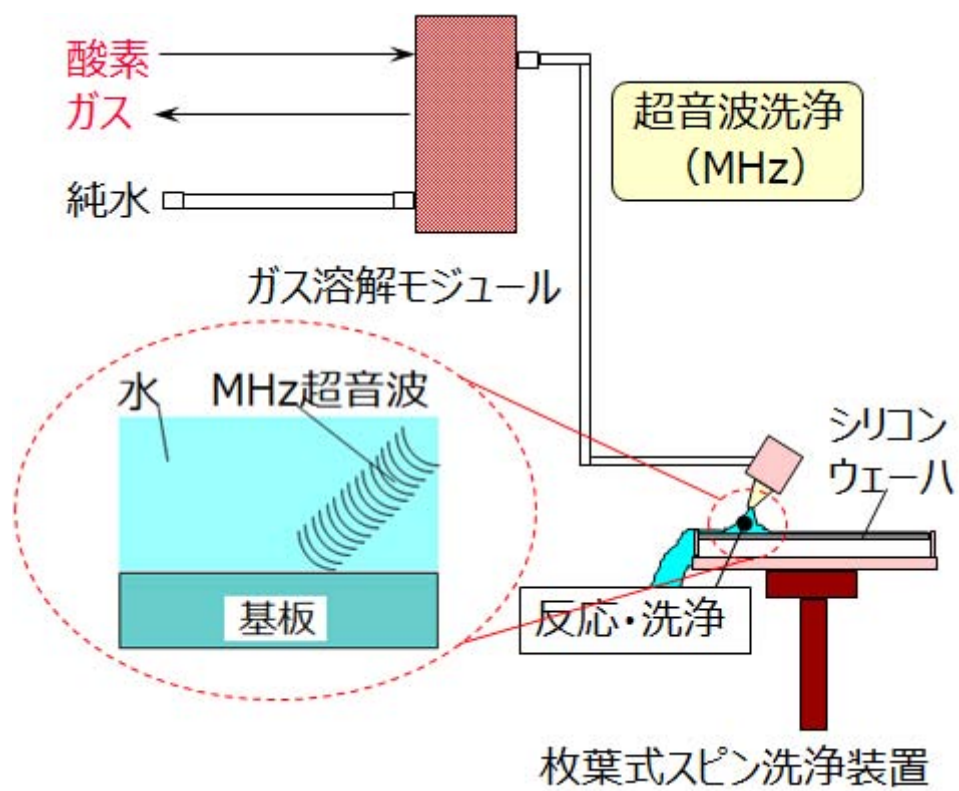


図 1 洗浄実験装置の構成

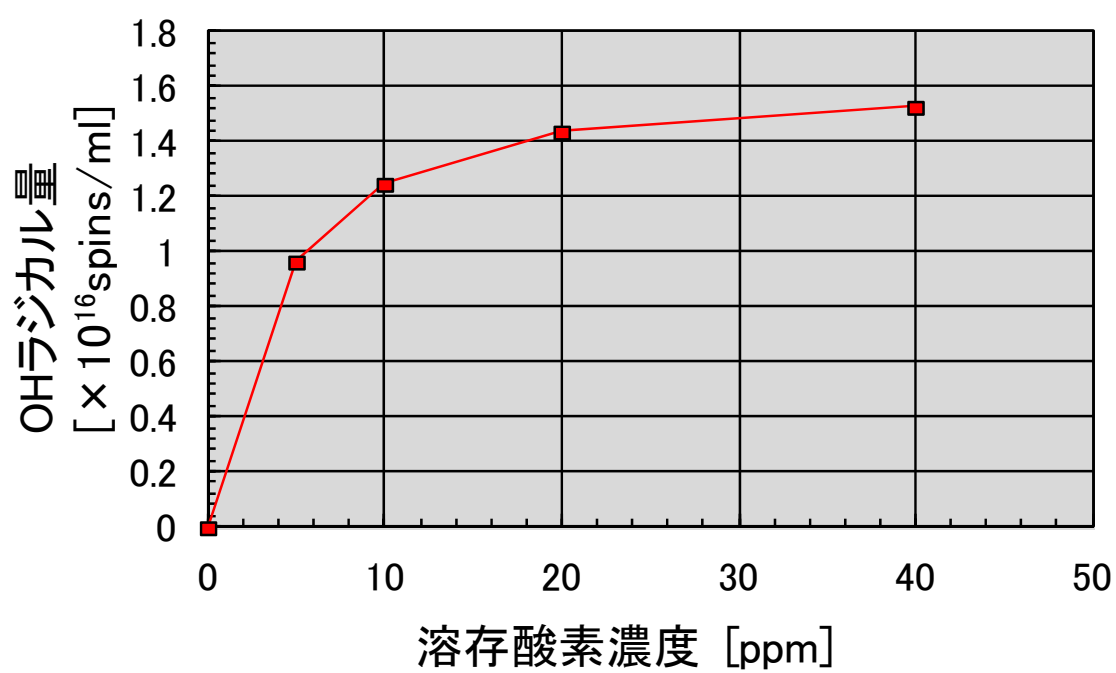


図2 溶存酸素濃度と OH ラジカル発生量の関係

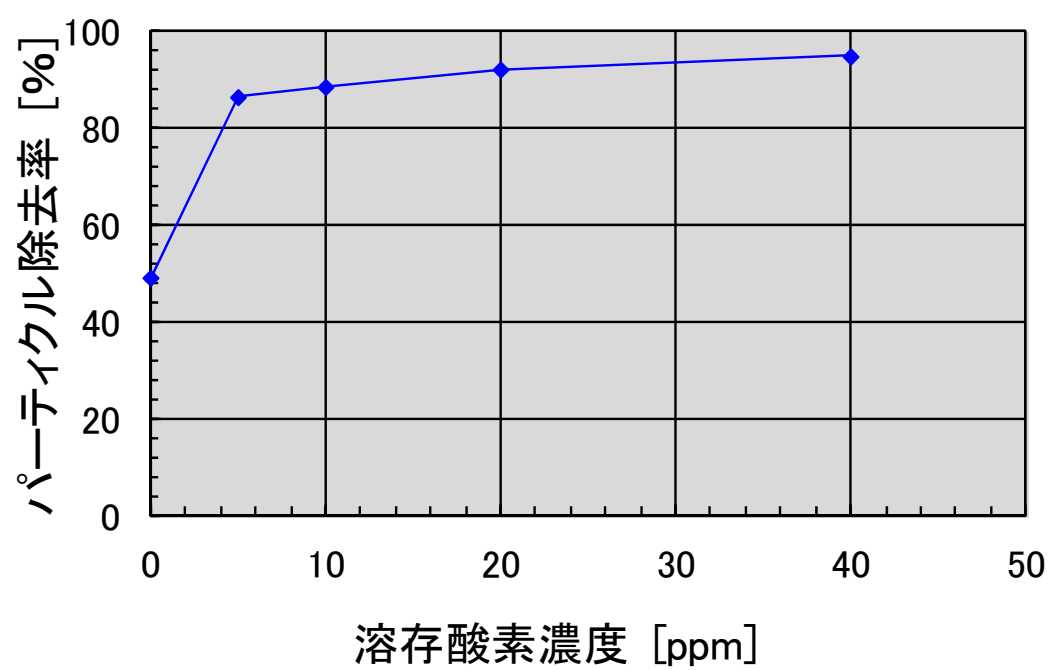


図3 溶存酸素濃度とパーティクル除去率の関係

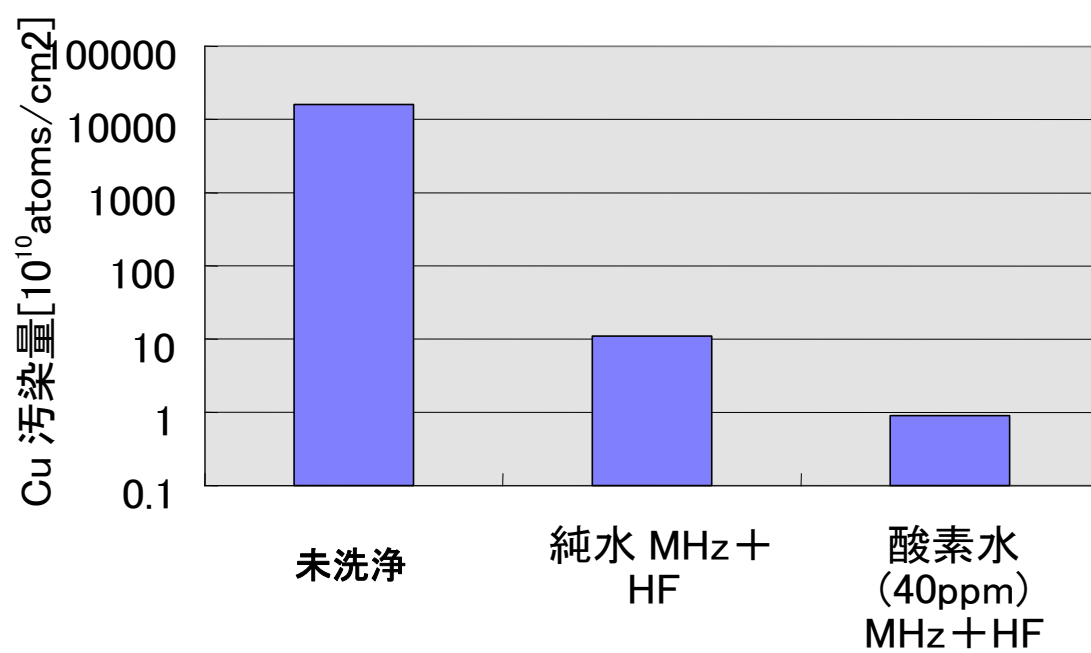


図4 各種洗浄方法による Cu 汚染除去効果の比較

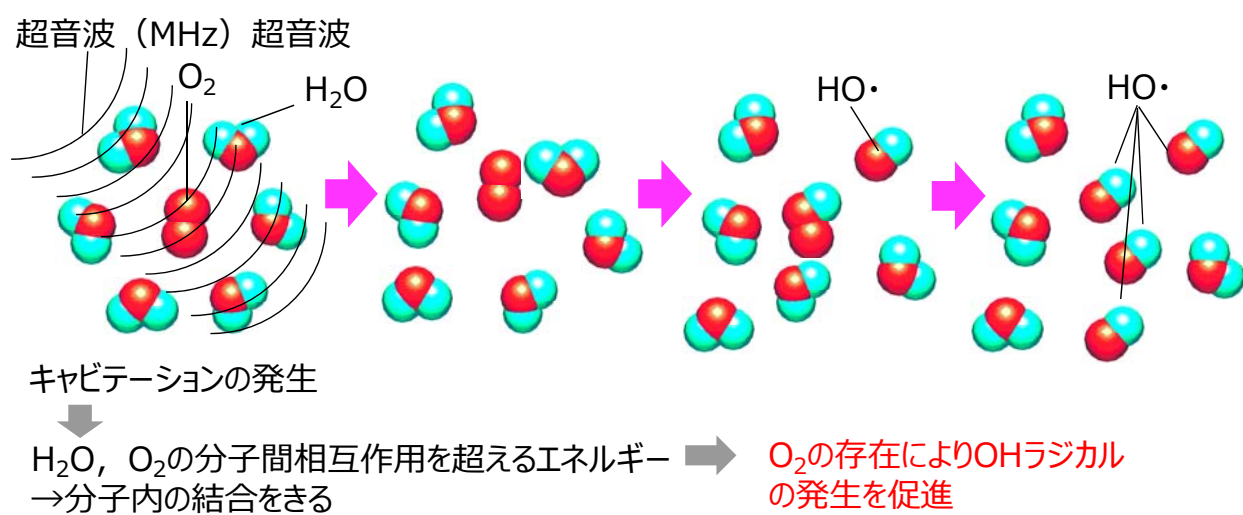


図 5 溶存酸素による OH ラジカル発生促進のモデル

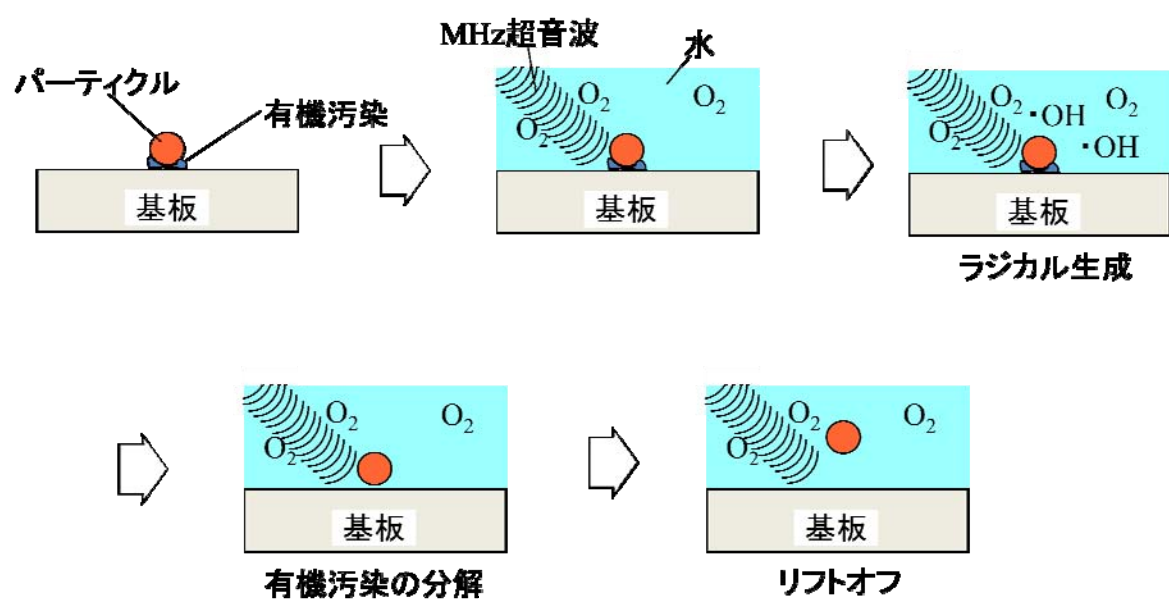


図6 パーティクル除去の推定メカニズム

参考文献 (第3章)

- [1] J. Parkins, Chemical Society, 24, 97, 1970.
- [2] C. Lagererantz, J. Phys. Chem., 75, 3466, 1970.
- [3] E. G. Janzen, Acc. Chem. Res., 4, 31, 1971.
- [4] E. G. Janzen and C. A. Evans, J. Am. Chem. Soc., 95, 8205, 1973.
- [5] J. R. Harbor, V. Chow and J. R. Bolton, Can. J. Chem., 52, 3549, 1974..
- [6] E. Wertz and J. B. Bolton, "Electron Spin Resonance" McGraw-Hill, New York, 1972.
- [7] H. M. Swartz, J. R. Bolton and D. C. Borg, "Biological Application of Electron Spin Resonance," Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [8] 大矢博昭, 山内淳著 電子スピン共鳴、講談社サイエンティフィック, 1989.
- [9] 河野雅弘著 電子スピン共鳴、オーム出版社, 2003.

第4章 音波励起溶存水素水の性質と洗浄効果

4-1 はじめに

第2章の「電解水・機能水の製造方法」の中で、電解イオン水の効果は酸素、水素溶解による影響が大きいことを述べた。第3章の酸素溶解水の場合は、酸素による電位上昇以外に、音波励起されて発生する OH ラジカルが洗浄に寄与していることを示した。一方で、水素溶解水を音波励起することもまたその還元効果で洗浄効果を高めることが期待できる。そこで、水素溶解水を用いた音波励起洗浄効果を検証するとともに、生じる表面ラフネスを微量の酸素添加により抑制できる洗浄方法の開発を検討したので報告する。^{[1] ~ [7]}。

4-2 実験方法

4-2-1 ラジカル発生量の測定とパーティクル除去効果の確認

8インチP型 シリコンウエハに粒径 $0.2\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の PSL 粒子を強制汚染させ、パーティクルカウンタ WM3000 でパーティクル数を測定した。洗浄は図1の枚葉洗浄装置を用い、水素濃度 0ppm~2ppm の水素溶存水を 1.6MHz の MHz 洗浄ノズルに通水しウエハ回転数 1000r.p.m. で 30 秒間スキャン洗浄を行った。その後同一回転数のまま 10 秒間純水リンスをし、60 秒間スピン乾燥を実施した。最後に再度パーティクルカウンタ WM3000 でパーティクル数を測定した。水素溶存水は、3-2-1 に示した液体セルに通水し、DMPO を注入・封止して 30 秒間 MHz 洗浄ノズルを照射し、ESR でラジカル発生量の測定を行った。

4-2-2 水素水への酸素添加量とシリコン表面ラフネスの関係評価

4-2-1 で示した実験系を用い、8インチP型シリコンウエハに水素濃 2ppm の水素溶存水に対して酸素を 70ppb から 130ppb まで添加し、1.6MHz の MHz 洗浄ノズルに通水しウエハ回転数 1000r.p.m. で 30 秒間スキャン洗浄を行った。その後同一回転数のまま 10 秒間純水リンスをし、60 秒間スピン乾燥を実施した。処理の前後でウエハ表面のラフネスを AFM により評価した。

4-3 実験結果および考察

4-3-1 ラジカル発生量とパーティクル除去効果

溶存水素量を増加させるにつれて、OH ラジカルと H ラジカルについて 10^{14}spins/ml 台の発生が見られた。図2、図3に結果を示す。第3章の溶存酸素水では最大 10^{16}spins/ml の OH ラジカルのみが見られており、特に H ラジカルの生成は溶存水素水のみで見られている。パーティクル除去効果はラジカル発生量の増加に伴って上昇した。

4-3-2 水素水への酸素添加量とシリコン表面ラフネスの関係

図4に 2ppm の溶存水素水に酸素添加量を変化させて洗浄したシリコン表面の酸素濃度とラフネスの関係を示す。音波励起溶存水素水では、処理後に 0.035nm 程度のシリコン表面のラフネス悪化が見られた。一方で、酸素を微量添加するにつれてラフネスの悪化は抑制され、130ppb 程度添加することで悪化量は 0.008nm まで抑えられた。

4-4 まとめ

溶存水素水はMHz帯の超音波洗浄と併用することにより、パーティクル除去能力に優れた洗浄液となることがわかった。その効果はHラジカル、OHラジカルの共成によると考えるが、溶存酸素水の場合とは異なり、OHラジカルの発生量は 1×10^{14} と二桁下となっている。よって、水素ラジカルによる効果も補間されて洗浄性能が発揮されていることが推定できる。

また、水素によるシリコン表面のラフネス悪化は、図5のように水素水中に130ppb程度の酸素を溶存させることにより、最大の抑制効果を発揮できた。図6に想定される水素によるシリコンのラフネス悪化とその抑制メカニズムのモデルを示す。溶存水素中でシリコンの酸化反応をわずかに共存させることによって、ラフネス悪化が抑制されたものであると言える。

以上の結果から、枚葉洗浄においてウェーハ表面のパーティクル除去に優れ、ラフネス悪化を起こさせない超音波洗浄液として、酸素含有水素水が有効であることを見出すことができた。

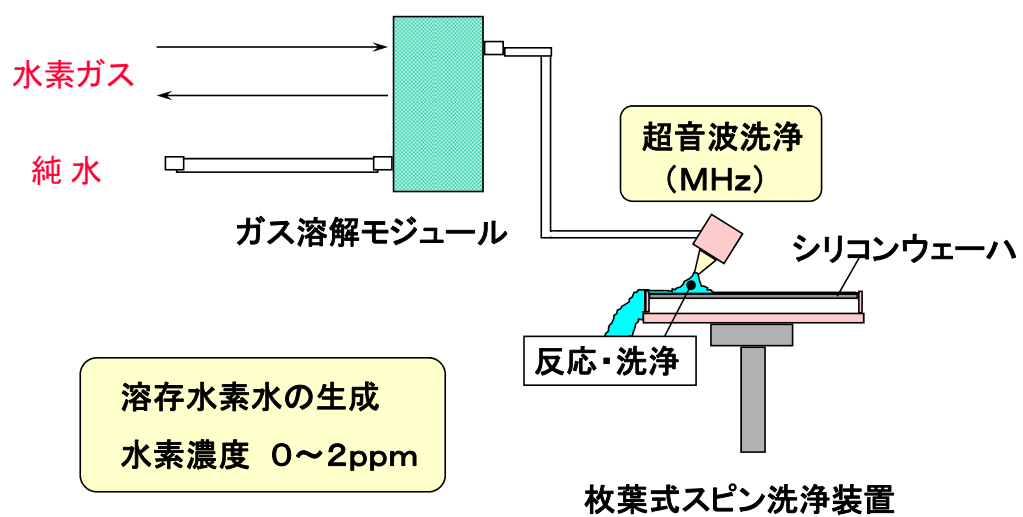


図 1 枚葉洗浄実験装置の構成

ESRを用いたスピントラップ法による測定

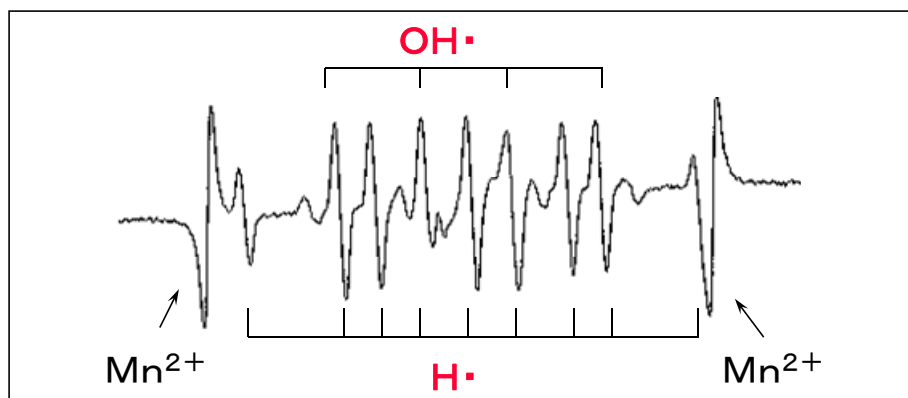


図 2 スピントラップ法を用いた ESR スペクトル
で確認したラジカル種の生成状態

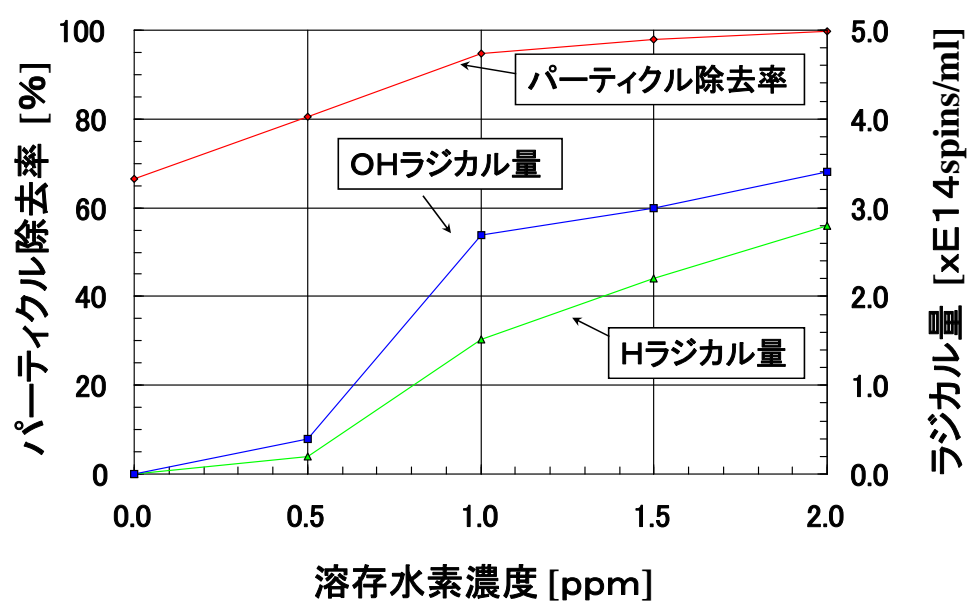


図3 溶存水素濃度とラジカル発生量およびパーティクル除去率の関係

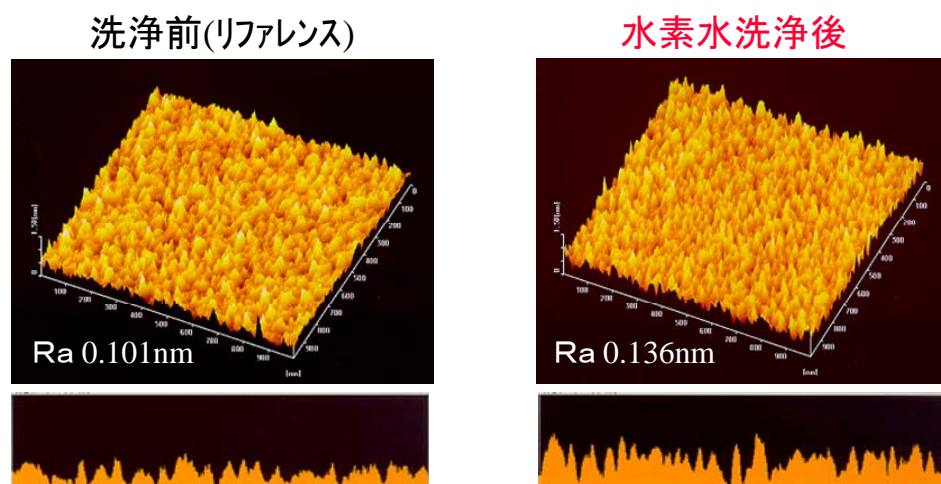


図4 溶存水素水洗浄前後でのシリコン表面
ラフネスの変化 (AFM による)

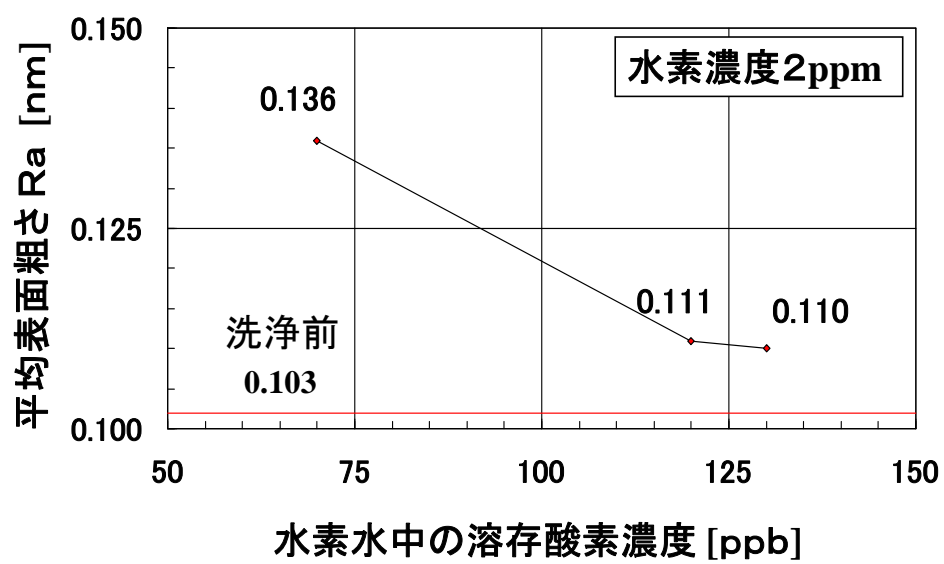


図5 水素水中の溶存酸素濃度とラフネスの関係

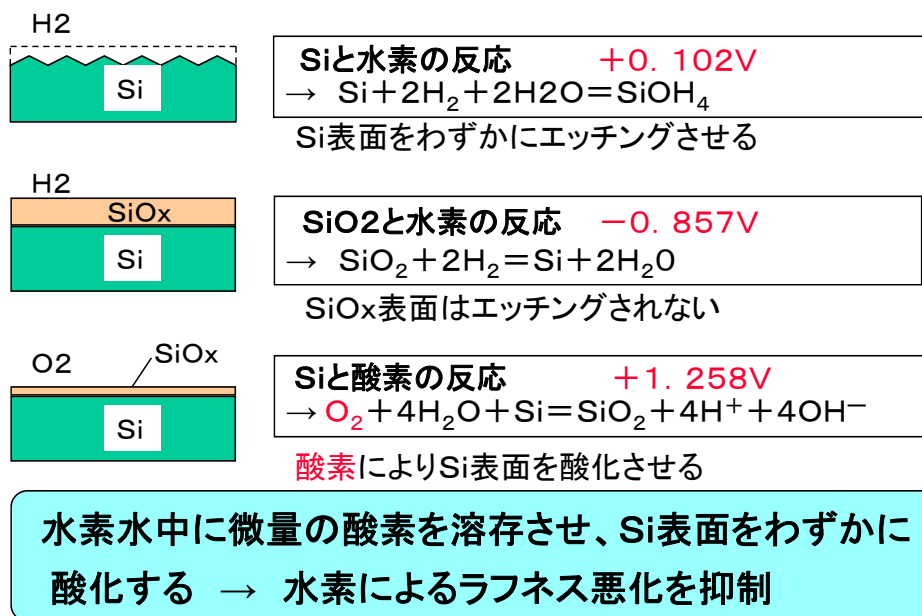


図6 推定される水素添加によるSi表面ラフネス悪化とその抑制メカニズム

参考文献（第4章）

- [1] H. Morita, J. Ida, T. Mizuniwa and T. Ohmi: Proc of 7th International Symposium on Semiconductor Manufacturing, p428-431, 1998.
- [2] 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集 29p-ZT-19,p850,1999.
- [3] H. Usuda and K. Yamada; J. Electrochem. Soc. 144, p3204, 1997.
- [4] 吹留博一, 松村道雄: 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会予稿集, p 14, No. 13, 12th Nov, 1999.
- [5] H. Morita, J. Ida, T. Mizuniwa and T. Ohmi: Proc of UPSS (Ultra Clean Proc. Of Surface) '98, pp. 7-10, 1998.
- [6] J. Ida, H. Morita and T. Ohmi: Proc of Precision Science and Technology for Perfect Surface (ICPE '99), pp. 475-479, 1999.
- [7] H. Morita, J. Ida, O. Ota, K. Tsukamoto and T. Ohmi: Proc of UPSS (Ultra Clean Proc. Of Surface), pp. 245-250, 2000.

第5章 音波励起アルカリ添加オゾン水の性質と洗浄効果

5-1 はじめに

半導体ウエハ洗浄の分野では、パーティクルの除去洗浄液として RCA 洗浄の一種である SC-1 (アンモニア/過酸化水素/水) 洗浄が用いられている。[1] この洗浄法はパーティクル除去効果は高いが、大量のアルカリを使用するほかに、シリコン表面のラフネスを悪化させる問題がある。一方、オゾン水を水に溶かしたオゾン水がこの代替液として検討されてきているが、弱酸性のためパーティクル除去能力が SC-1 と比較して劣ることと、 ζ 電位上パーティクルが再付着しやすいという問題がある。[2]~[6] そこで、オゾン水をベースにアンモニアを直前混合で調合し、スピン洗浄装置による枚葉処理を行うことによりこれらの問題点の解決を検討したので報告する。

5-2 実験方法

5-2-1 洗浄実験装置の構成

図1に洗浄実験装置の構成を示す。

8 インチシリコンウエハを回転させ、処理液に 1.6MHz の極超音波ノズルを介して液体に印加させ、ウエハにスキャンしながら照射する。洗浄装置は芝浦メカトロニクス社製 QGC-300S、オゾン水発生装置はペルメレック電極(株)製ピュアゾンを用いている。

酸化膜厚を測定する XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) は SSI 社製 SSX-100 である。ラジカル分析用の ESR (Electron Spin Resonance) は JEOL 社製 JES-RE1X を使用し、図2に示すように流通型セルを用いて処理液を通過させながら、ラジカルトラップ剤 DMPO を注入して封入し、中央の円盤部に音波を照射してその処理液を測定した。比較対象としては Mn マーカを用いた。表面ラフネスの測定にはセイコーインストロメンツ社製 AFM (Atomic Force Microscope)、パーティクル測定はトプコン社製 WM-3000 で行った。模擬パーティクル付着ウエハは JSR 製ポリスチレン系ラテックス粒子および粉末アルミナを用い、清浄な純水中に混合させた後ウエハにスプレー散布して作成した。 ζ 電位測定装置は大塚電子製 ELS-800 を用いた。pH 調整は ELS-800 の滴定機能を利用した。

5-2-2 pH と ζ 電位の関係

アルミナ粉、PSL 粒子それぞれを純水に混合し、 ζ 電位計 ELS-800 の滴定機能を用いて pH3 から 10 までの範囲で粒子の ζ 電位を測定した。また、シリコンウエハを測定セルに装着し、その ζ 電位も同様に pH を変化させて測定した。

5-2-3 アンモニア添加オゾン水の性状

オゾン水発生装置で 29.5ppm のオゾン濃度を持つ水を発生させ、これにアンモニア水を混合させ、混合直後のオゾン水濃度を測定した。

5-2-4 OHラジカルの測定による酸化力評価

流通型セルに直前でアンモニアを 0mmol から 10mmol 濃度まで濃度を変化せしめ 28ppm オゾン水を流し、DMPO を注入し封入し MHz 帯の音波を 1min 照射して ESR によりラジカル量を測定した。

5-2-5 エッチングレートと表面ラフネスの測定

P 型 8 インチシリコンウエハを枚葉洗浄装置で 500r.p.m. で回転させ、ノズルから 1wt% の希フッ酸を 1 L/min、1 min 流して自然酸化膜を除去した。その後、ウエハを回転させたまま 25ppm のオゾン水で 1min 処理し、シリコン酸化膜を形成させた。続いて 25ppm のオゾン水にアンモニアを 0.1mmol, 1mmol となるよう注入し、処理時間を 0 から 4 H まで変化させて処理を行った。最後にすすぎの純水リンスを 3min、1500r.p.m. での乾燥を 1min 行い、XPS で酸化膜厚を測定したのち AFM で表面粗さを調べた。

5-2-6 アンモニア濃度とパーティクル除去率の関係

P 型 8 インチシリコンウエハに 5-2-1 の手順で PSL 粒子、アルミナ粒子を散布して汚染ウエハを作成した。枚葉洗浄装置にセットし、オゾン濃度 24ppm のオゾン水を作成し、0 から 10mmol までアンモニア濃度を変化させて 1min の洗浄を行い、純水で 3min すすいだ後 1500r.p.m. で 1min 乾燥させた。処理前後で WM-3000 でパーティクル数を測定した。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 pH と ζ 電位の関係

結果を図 3 に示す。PSL 粒子の等電点は 8.0 で酸からアルカリまで変化は少なかったが、pH 8 以上ではわずかに一の電位を示した。アルミナ粒子は pH 3 から pH 8.1 の等電点までは + 電位を持ち、それ以上の pH では - となり、PSL より大きな絶対値を示した。シリコンは測定した全域で大きな + 電位を示したが、これは酸性領域でシリコンが酸化していたことも影響していると考えられる。

5-3-2 アンモニア添加オゾン水の性状

結果を図4に示す。0.1mmol のアンモニアを加えることでpH9までアルカリ性とすることができた。オゾン濃度はアンモニア添加量の増加量に応じて分解し低下するが、アンモニア 0.1mmol 添加では 28ppm とわずかな低下にとどまり、1mmol 加えても 22ppm までの低下であった。アルミナは比較的等電点が高い物質であるため、実質 0.1mmol 以上のアンモニアを加えれば、シリコンウエハも合わせてほとんどの物質が一電位にできると考える。

5-3-3 音波励起アンモニア添加オゾン水中の OH ラジカル量とオゾン水濃度

結果を図5に示す。アンモニア 0~1mmol までは OH ラジカルが発生量に大きな変化はなく、10mmol では低下が見られた。オゾン濃度はアンモニア添加量に応じて減少した。

5-3-4 エッチングレートと表面ラフネスの測定

結果を図6に示す。ウエハの酸化膜エッチングレートは、アンモニア 0.1mmol では 0.06nm/Hr と 1mmol では 0.12nm/Hr となった。表面の Ra はそれぞれ 0.135nm と 0.147nm であり、大きな粗さの変化は見られなかった。オゾンによる酸化作用が効果的に作用したものと推定できる。

5-3-5 液物性のまとめ

これまでのOHラジカル測定による酸化力測定から、オゾン濃度はアンモニア濃度に比例して減少し、OHラジカル量は0~1mmolで大きな変化はないことがわかる。ラフネス悪化の抑制については、エッチングレート測定の結果から、エッチングが非常に遅い。ラフネスの測定についても目立った悪化の傾向はなかった。パーティクル再付着の抑制については、アンモニア濃度 0.1mmol 以上で、電位によるシリコンウエハへの再付着抑制効果が期待できると考える。

5-3-6 アンモニア濃度とパーティクル除去率の関係

結果を図7に示す。オゾン水単体と比較すると、アンモニア添加オゾン水ではPSL粒子、アルミナ粒子とも大幅な洗浄効果の上昇が見られた。アルミナ粒子の除去率が特に高くなったのは、PSL粒子と比べて-の電位が大きく、シリコンとの間での再付着抑制効果が高くなったためと考える。

5－4 まとめ

オゾン水にアンモニア水を添加することで、パーティクル除去性に優れ、シリコンの表面ラフネスを悪化させない洗浄液を開発できた。このパーティクル除去率の向上は、オゾン水にアンモニア水を添加しアルカリ性とすることで、 ζ 電位による再付着抑制効果が得られたことに起因すると推定する。

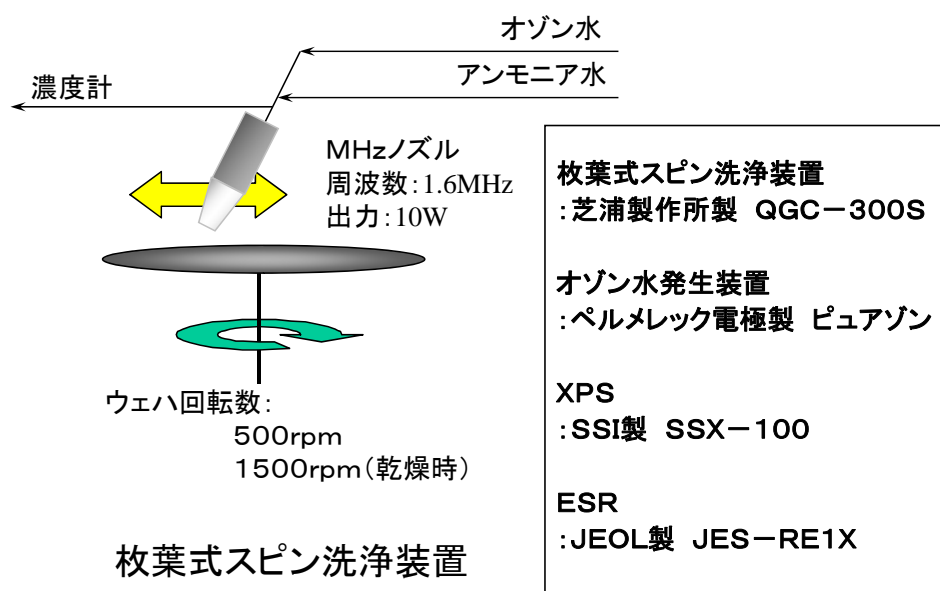


図1 洗浄実験装置の構成

処理方法

- 密閉構造セルにサンプルを採取
- DMPO(5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide)を注入
- MHz照射
照射時間 : 1分
- ESR測定

密閉セルの特徴

大気とサンプルを接触させずに

- ・DMPOの混合が可能
- ・MHzの印加が可能

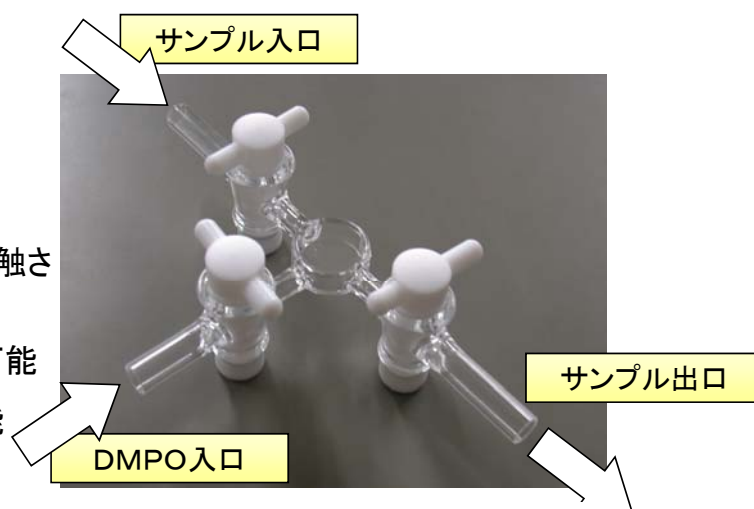


図2 流通型密閉式セルの構成

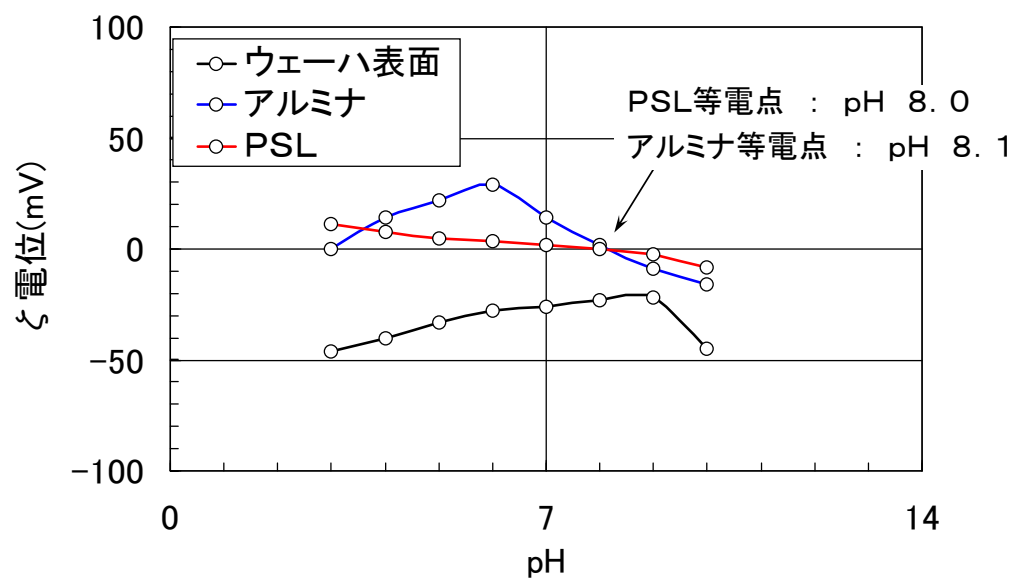


図3 ウェーハおよび各種粒子のpH とζ 電位の関係

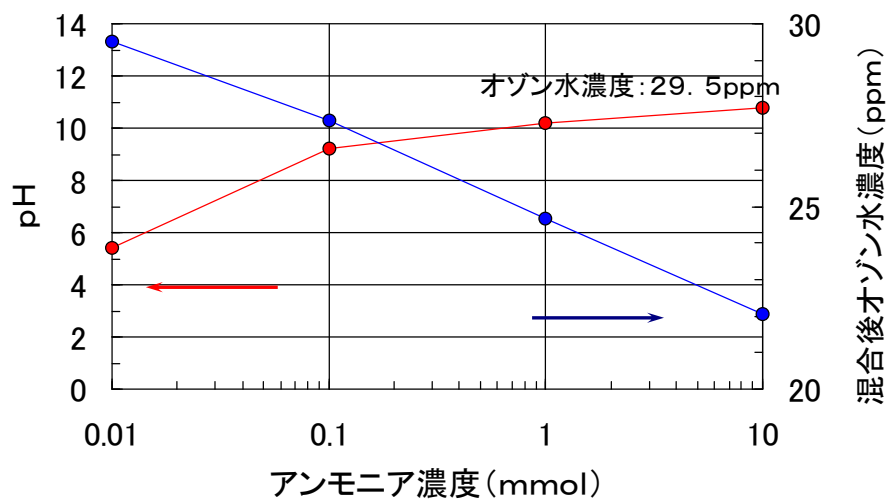


図4 アンモニア添加オゾン水の性状

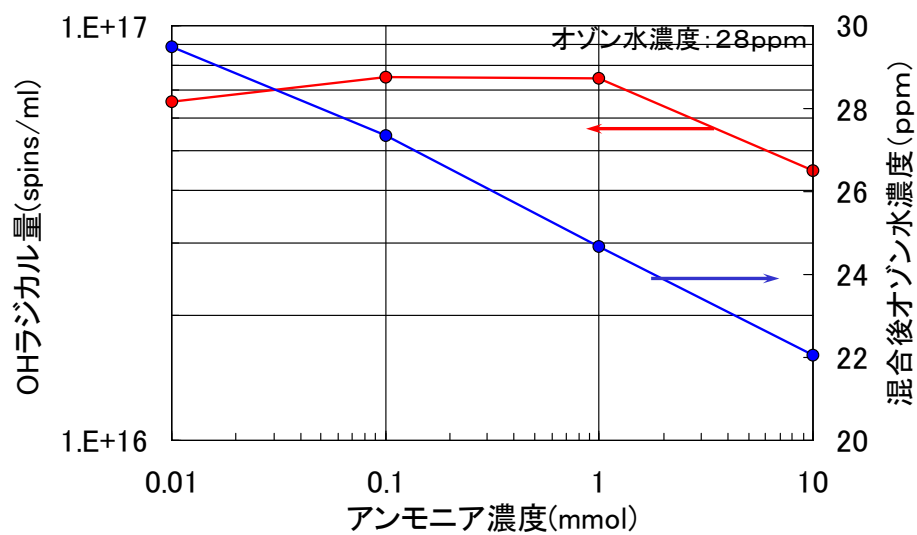
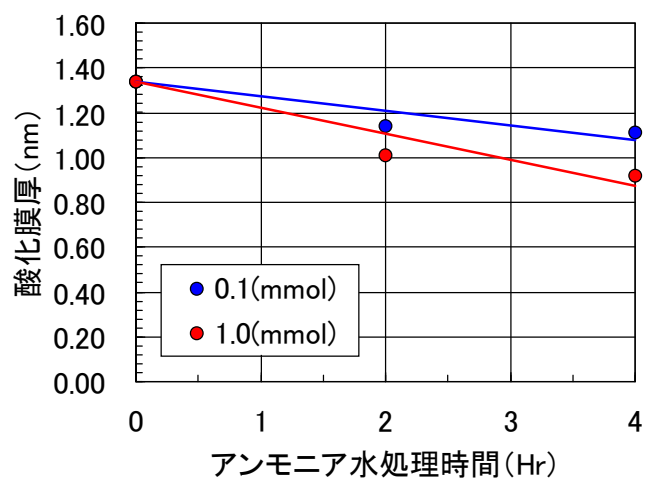


図5 音波励起アンモニア添加オゾン水中の OH
ラジカル量とオゾン水濃度

- ・処理方法
- ▽P型, Si(100)
- 酸化膜除去(弗酸処理)
弗酸濃度 : 1wt%
- 酸化膜形成(オゾン水処理)
オゾン水濃度 : 25ppm
- アンモニア水処理
- 純水
- 乾燥
- 酸化膜厚測定(XPS)
- AFM



アンモニア濃度 (mmol)	エッチングレート (nm/Hr)	表面ラフネス: Ra (nm)
0.1	0.06	0.135
1	0.12	0.147

図6 アンモニア濃度、処理時間とシリコン表面エッチングレートおよびラフネスの関係

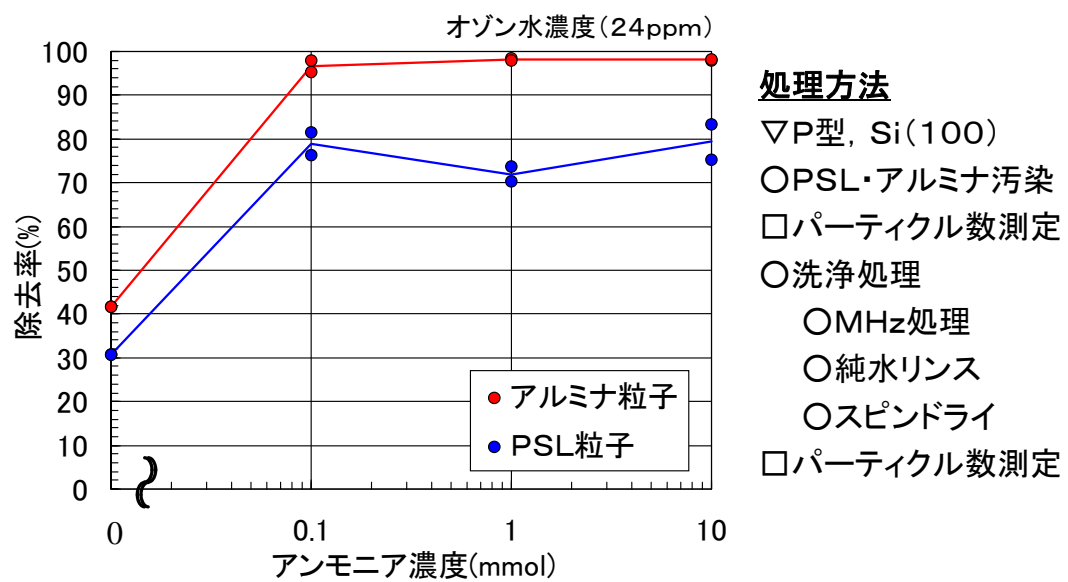


図7 パーティクル除去率のアンモニア濃度依存性

参考文献

- [1] W. Kern, RCA Review, 6, p207, 1970.
- [2] 森田博志：表面技術, 50, p873, 1999.
- [3] H. Morita, J. S. Kim and T. Ohmi: 15th Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference, UPW & Chemical Proc., pp. 215-229, 1996.
- [4] H. Morita, J. S. Kim and T. Ohmi: Proc. Of 42nd Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences, pp. 106-111, 1996.
- [5] O. Ota, T. Mizuniwa, J. Ida, K. Tsukamoto and H. Morita: 19th Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference Proc., pp. 51-60, 2000.
- [6] K. Tsukamoto, T. Mizuniwa, J. Ida, O. Ota and H. Morita: The Ninth International Symposium on Semiconductor Manufacturing, Proc. Of ISSM2000, pp. 325-328, 2000.

第6章 ディスプレイ用インクジェット塗布技術の開発

6-1 はじめに

半導体やディスプレイなどの電子デバイスの製造では、微細な配線描画や着色レジストの塗布など、写真露光技術を応用したPEPプロセスが使われている。本プロセスでは、いったん基板全面に膜を形成し、マスクで露光し現像液、剥離液による処理を行って所望のパターンを形成する。このため膨大な装置が必要となり、間材・直材のロスが発生する課題がある。これに対しインクジェット法は直接描画方式なのでこれらのロスを軽減できる手法として注目されているが、使用するインク材料に制約があったり、誤塗布を起こさない厳密なプロセス管理が必要である。全面膜形成以外の塗り分けタイプでは、実ラインで使用されている例は極めて少ない。^[1] 今回我々は精度と信頼性を増すための各種要素技術を開発し、安定性に優れた装置を開発したので報告する。

6-2 インクジェット装置の概要

図1に開発したディスプレイ用インクジェット塗布装置を示す。全体が温湿度制御され、クリーンユニットを搭載している。Micro electro mechanical systems (MEMS) 技術でカスタマイズした高精度な産業用インクジェットヘッドを複数搭載し、内蔵する基板搬送用ロボットでRail Guided Vehicle (RGV) とのアクセスを行う。塗布の制御はノズルごとの独立制御ができ、ドット単位での塗布量や塗布位置の制御が可能である。また、気泡による吐出不良を防ぐためのガス除去機構、塗布ヘッド内の沈降物滞留を防ぐためのインク循環機構を設けている。総合塗布位置精度はヘッド交換初期で $\pm 3 \mu\text{m}$ 、数ヶ月連続運転でも $\pm 8 \mu\text{m}$ 以内を達成している。

工程でのインクの実ミスマッチや液量、液滴形状の変化などは不良品発生に直結するため特別な配慮がなされており、これらの状態を監視、修正するシステムが組み込まれている。各パーツやシステムは年単位の長期間に渡る塗布安定性の確保を念頭において品質や運用の管理を行っており、初期性能だけでなく経時的な劣化も考慮したものとしている。これら以外に後述するインク自動充填装置やモジュールシステムによるヘッド調整の外段取り化がなされている。次章では本研究で行われた本装置の要素技術導入とその結果得られた性能向上について報告する。

6-3 開発した要素技術

(1) インクジェットヘッドとノズルプレート

図2上にカスタマイズしたインクジェットヘッドを示す。電子デバイス用途では民生用と異なり、溶解性の高い溶媒を用いたインクを使

わねばならないことが多い。産業用インクジェットヘッドの大半は接液部に接着材や樹脂などを使用するものが多く、長期的には不純物の溶出が問題となる。

本装置に使用したヘッドの接液部は全ステンレス製で各種溶剤にも耐久性が高いものを導入した。この市販ヘッドに更に MEMS 技術でカスタマイズを施し、ノズル穴の形状や位置精度を向上させた。(図 2 下)

ステンレスの加工では穴径精度が 3σ で $1.2\mu\text{m}$ であったが、本シリコンノズルでは 3σ で $0.4\mu\text{m}$ とすることができた。図 3 は穴径精度のばらつきを従来の製法と比較したものである。

(2) 塗布ヘッドの外段取り化

インクジェット装置を量産で稼働させるためには、インク吐出状態の安定化と塗布ヘッド交換の短時間化が必須である。このためインクタンクと塗布ヘッドを一体化したモジュールヘッドを開発し、吐出系の交換部品を外段取りで確実に調整できるようにした(図 4)。このモジュールヘッドの主な特徴を次に示す。

① 塗布ヘッド着脱時の作業性向上

インクタンクと塗布ヘッドを一体化したカートリッジ構造とし、インクジェット塗布装置への取り付け作業の簡略化と作業ミス防止ができるようにした。

② インク不吐出対策

ヘッドからのインク不吐出発生の原因の一つに、気泡の混入がある。モジュールヘッドでは、インクタンクから塗布ヘッドまでの配管を極力短くかつ固定し、接触振動による気泡が発生しにくい構造とした。

③ インク充填作業の自動化

インク充填の際には、流路内の気泡を押し出し易いように充填の進行に伴って塗布ヘッドが任意の角度に回転する必要がある。このため、モジュール内のヘッドを自由に回転できるようにロータリージョイントを使用し、インク充填の自動化に対応した。

④ 異物対策

インクに混入した異物はノズル詰まりの原因となる。そこでヘッド近傍にフィルタを搭載し、異物による不吐出の発生を防止した。

次にモジュールヘッド用のインクの自動充填装置の外観写真を図 5 に示す。

本装置は複数の充填ポートを搭載し、同時に複数の塗布ヘッドのセットアップが出来る。インク充填機能の他にも量産での使用に必要な下記の機能を持っている。

① 吐出からの回復機能

不吐出が発生した塗布ヘッドに対して、吐出を回復させるための手順を自動的に実行する機能を装備し、円滑な吐出状態への復帰が出来るようにした。

② 布ヘッドの乾燥防止機能

長期間塗布ヘッドを使用しない場合には、その時間の長さに応じてノズルのメニスカス面を微小振動、ダミー吐出、キャップによる先端保護を使い分けて乾燥防止を図った。

③吐出状態の確認機能

塗布ヘッドからのインク吐出状態を目視で確認できる機能を搭載し、塗布装置への取り付け前に不具合がないことがわかるようにした。

以上のモジュールヘッドと自動充填装置の開発により、高品質な塗布ヘッドの外段取りが出来るようになった。

(3) 吐出精度安定化技術

塗布ヘッドは多くのノズルで構成されており、高精度な塗布を実現するためには各ノズルから吐出されるインクの吐出位置及び吐出量を個別に制御する必要がある。

このため、ノズル毎に独立した吐出波形を任意のタイミングで生成できる塗布ヘッドコントローラを開発した(図6)。本ユニットは、Central processing unit(CPU)ボード、パルス発生ユニット、可変電源ユニット、ドライバーユニットから構成されており、それぞれのユニットを増設することで任意のノズル数の塗布ヘッドに対応することが出来る。また各ノズルへの吐出信号の波形、タイミングは Graphical user interface(GUI)を使用した専用ソフトウェアで設定し、ノズル毎に異なった波形及びタイミングを容易に設定することが出来る(図7)。

インクジェット塗布装置には、塗布ヘッドから吐出されるインクの着弾位置及びノズル毎の吐出量を自動調整する機能を搭載した。本機能では吐出したインクの着弾面積を画像処理で検出し、これがノズル間で均一になるように吐出波形を調整して吐出量を合わせこんでいる。調整前後での着弾形状の比較例を図8に示す。

また自動調整中は着弾位置、吐出量の調整だけでなく下記項目の確認も同時に実施している。

①着弾形状

正常に着弾したインクは真円で規則正しい配列となる。不具合が出ていないかどうかは、インクの真円度の測定及びサテライトと呼ばれる微小インクの誤

吐出の有無を検出することで判断する。

②着弾ばらつき

ノズル毎の着弾位置ばらつきを検出し、設定する許容水準以上の場合は異常であることをオペレータに通知する。これらの自動調整機能により、多くのヘッドを用いてもインクの着弾位置及び吐出量の調整が安定かつ短時間で終わるようになった。また吐出異常の前兆となるインク着弾形状や着弾ばらつき悪化を早期に検出し、量産稼働の安定化を達成出来た。

(4) 検査システム

塗布システムの信頼性自体は十分に高かったとしても、ワークの表面状態のロット変動や現場の温湿度などの変動もあり、長期的には想定していない要因で製品不良が発生することもあると考えられる。そのためワーク上でのインク着弾状態を常に監視し、不良品の発生を検知するシステムを開発した。検査方法は全ノズルから吐出したインク着弾形状をカメラで撮影し、画像を処理することで不吐出、着弾位置および着弾形状の異常を確認するものである。図9では不吐出と着弾形状の不良発生を検出した例が示されている。ワークへの塗布動作毎に毎回検査を実行することで、塗布状態の変化を早期に読み取ることが出来る。しかし、検査回数の増大は生産性を低下させることになるため、画像処理の高速化や測定機材のコンパクトな配置によって撮像動作の短時間化を図っており、独自の検査動作シーケンスの高効率化対策も盛り込んでいる。

また、異常を検出した場合でも自動でヘッドの吐出回復動作を実行し、再検査で正常状態が確認できれば装置はエラー停止しないようにし、稼働率向上に配慮している。

6-4 装置の稼働実績（総合結果）

6ヶ月間でのインク着弾精度の工程能力分析結果を図10に示す。この期間での工程能力 Ppk は1.83であり、長期間にわたり吐出安定性を維持できたことが確認できた。

また塗布方法などのプロセス改善、塗布対象であるワーク側の製品設計の改善などにより、最終的に工程能力 Ppk が7.88、不良率0%を達成できた。

6-5 あとがき

各種要素技術の考案により、長期間の安定塗布が出来る電子デバイス製造に適したインクジェット技術と装置を開発することができた。本装置は3ヶ月昼夜連続の製造評価試験でインクジェット起因の不良が出ないことを確認した。

今後電子デバイス用途での量産展開を図っていく予定である。

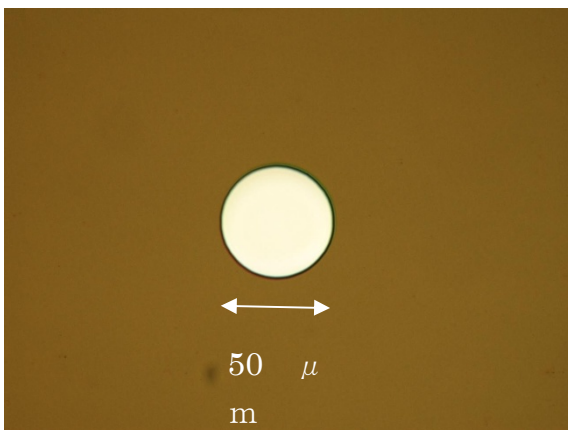
装置寸法	2750x2400x2852 mm (幅x奥行x高さ)	搭載 ヘッド数	4ヘッド (位置独立駆動)
塗布速度	300mm/s	塗布 位置精度	$\pm 12\mu\text{m}$ ($\pm 3\sigma$)



図1 開発したインクジェット塗布装置



(a) インクジェットヘッド



(b) シリコン MEMS ノズルプレート
のノズル穴

図2 インクジェットヘッドとカスタマイズした
シリコンMEMSノズルプレートのノズル穴

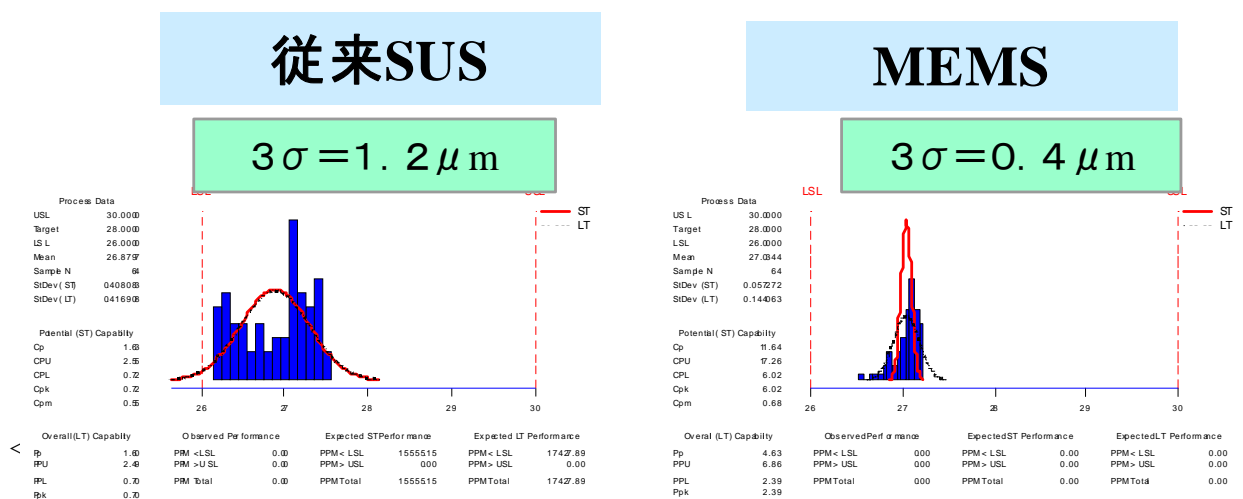


図3 シリコンノズルの穴径精度のステンレス品との比較

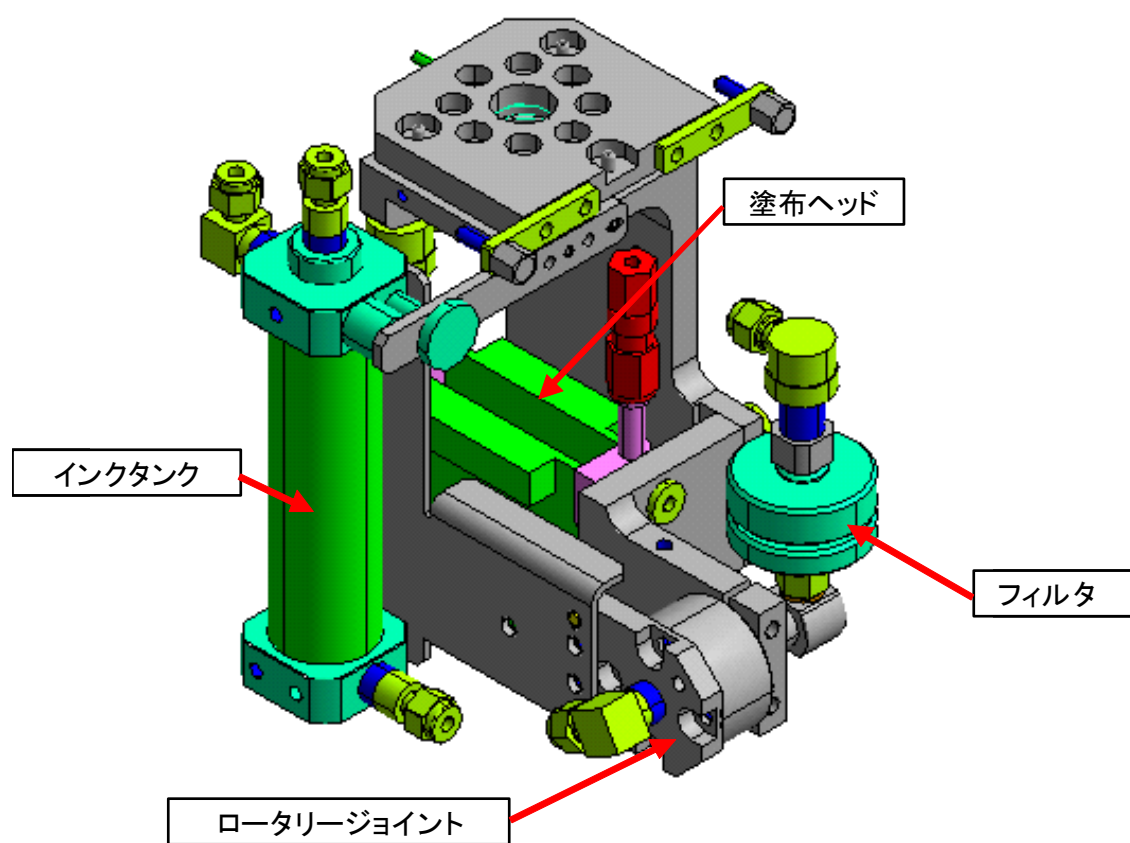


図4 インクジェットモジュールヘッド



図 5 自動インク充填装置

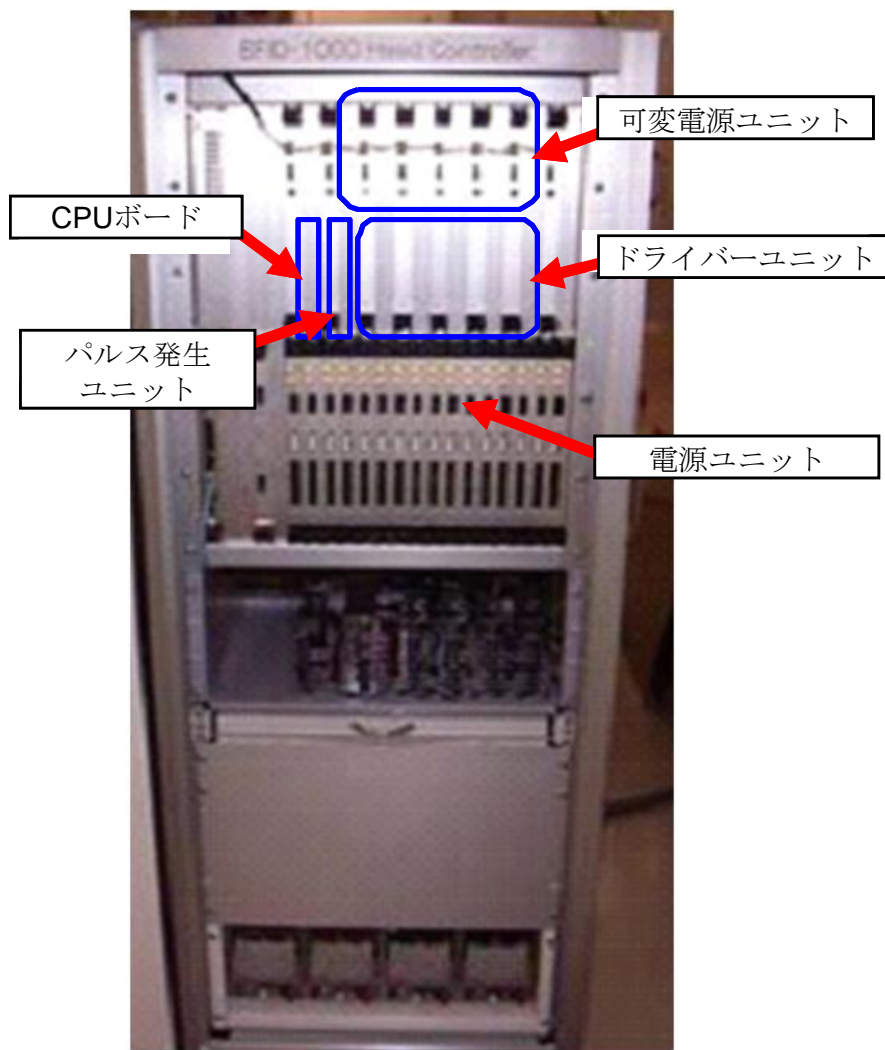


図6 塗布ヘッドコントローラ

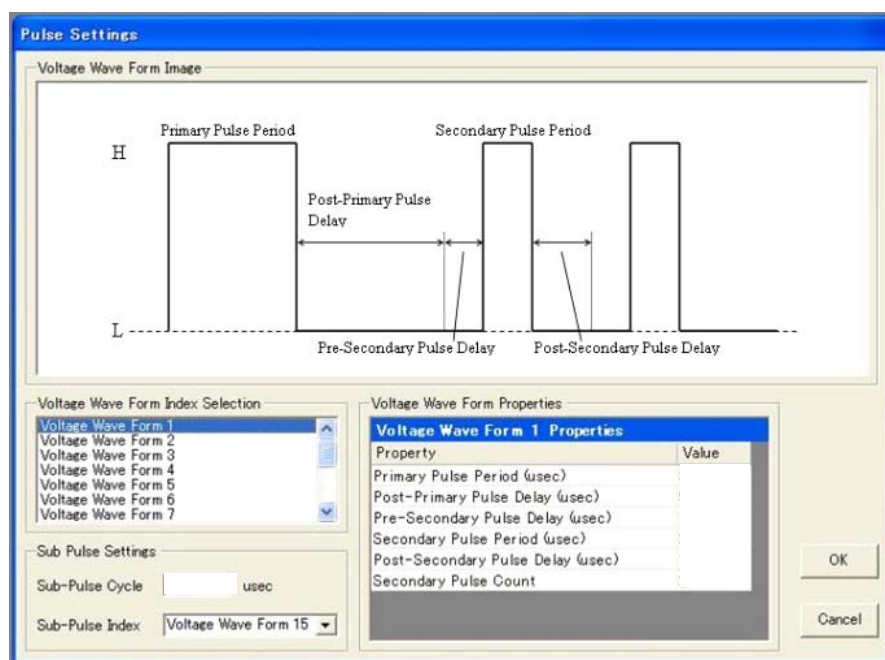


図7 独立な吐出信号の設定機能

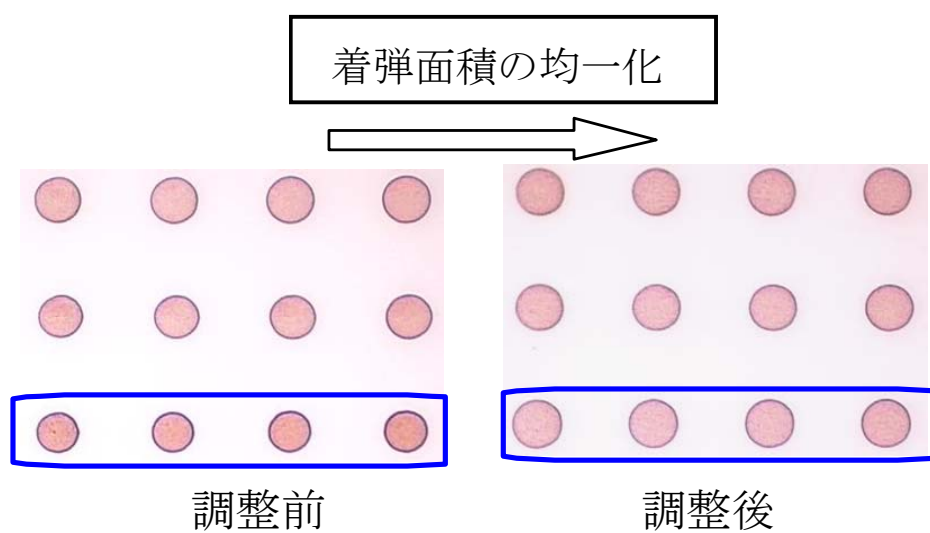
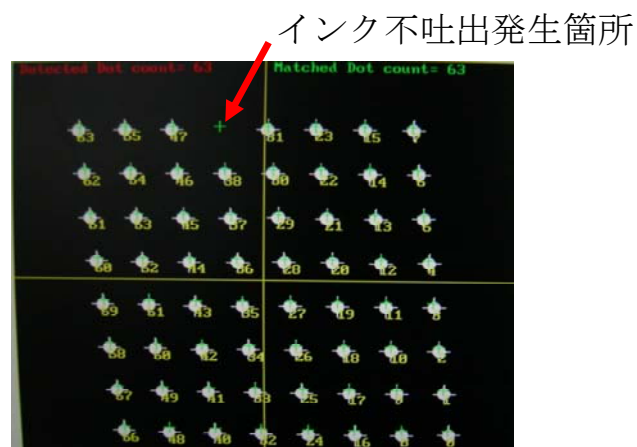
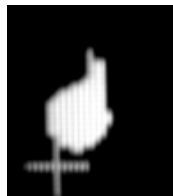


図8 吐出条件自動調整機能の効果



正常な着弾



異常な着弾形

図中の十字線が目的の着弾位置

図 9 インク着弾状態の異常検出画像例

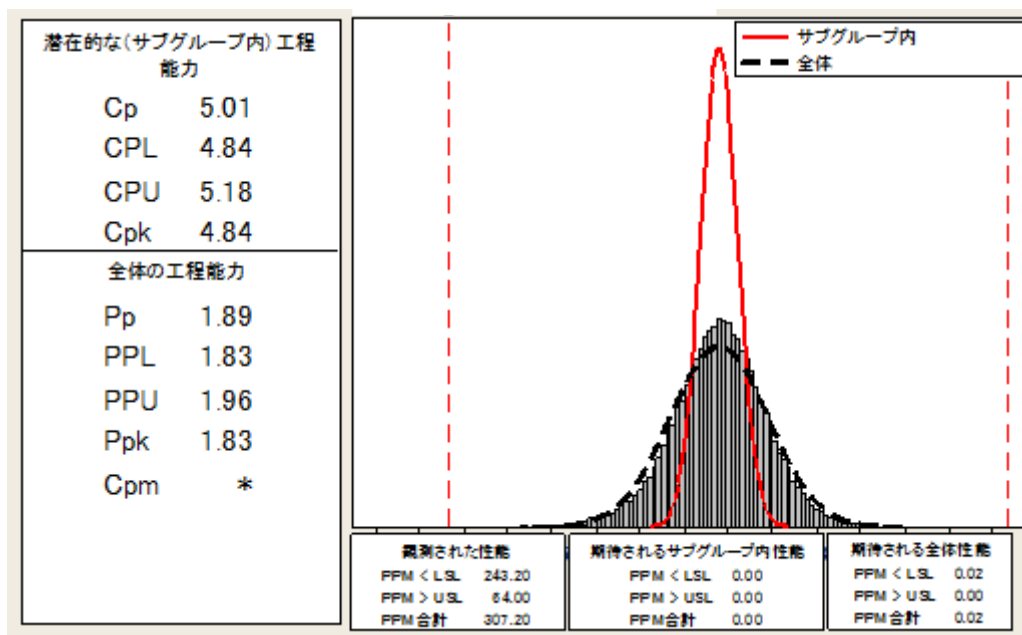


図 10 インク着弾精度の長期安定性

参考文献（第6章）

- (1) 下田達也, 他. インクジェット法で発光層を形成した発光ポリマーディスプレイ. 電子情報通信学会技術研究報告. Vol.100 No.650(EID2000 323-331), 19-24, 2001.

第7章 低分子 EL 材料のナノ粒子化による可溶化インクの形成

7-1 はじめに

現在、有機 Electro Luminescence (以下 EL と略す) ディスプレイの開発が盛んに行われている。有機 EL 材料は高分子タイプと低分子タイプに大別される。高分子材料は一般に溶媒に溶かすことができるため、インクジェットなどの塗布方式で比較的低コストに大型基板へ成膜できる。しかし、発光寿命の観点では低分子 EL 材料よりも劣るため EL 材料メーカーでは盛んに材料の長寿命化に取り組んでいる。

低分子 EL 材料は一般的に金属錯体が用いられており、溶媒に対して難溶性であるため塗布プロセスへの適用は困難である。図 1 に一般的に用いられている燐光型低分子 EL 材料を示す。低分子 EL 材料として、Alq3 は電子輸送層や発光層材料として、幅広く研究がなされている^{[1] ~ [6]}。成膜には真空蒸着方式が用いられているが、蒸着時の輻射熱による影響で、ガラス基板と金属マスクとの間で生じる熱膨張率の違いから位置ズレが生じるため、大型化が難しいと言われている。そこで、低分子 EL 材料を大型基板に適用するため塗布プロセスによる成膜技術の開発を進めている。

難溶性である低分子 EL 材料を溶媒に分散する研究として、蒸着用材料をベースとして分子構造の末端に溶媒と親和性の高い修飾基を付加する手段^{[7] ~ [13]}が研究されている。我々は EL 材料の分子構造を変えことなく、溶媒に分散させた塗布材料を製造する方法を研究している。難溶性材料を溶媒へ可溶化する方法のひとつとして、ガス中蒸発法が研究されている^[14]。今回、一般的な低分子 EL 材料である Tris (8-hydroxyquinoline) Aluminum (以下 Alq3 と略す) をガス中蒸発法によりナノ粒子化、さらに同様の方法でコーティングを施し、溶媒への分散を検討したので報告する。

7-2 実験方法

7-2-1 ナノ粒子インクの製造方法について

ナノ粒子インクのコンセプトは、溶媒に難溶性の材料をナノ粒子化して、粒子表面を溶媒と親和性のある物質でコーティングすることにより分散したインクとすることである。ナノ粒子インクに用いる材料は塗布プロセスに適用すること、成膜時に焼成することを考え材料を選定する必要がある。

インクの主溶媒に求められる特性として、①低分子 EL 材料の組成を変化させないこと、②吸湿性が少ないこと、③高沸点 (200℃近傍) であることが要求される。②の理由は EL 材料の発光寿命が吸湿により短くなるためである。また、③に関しては、インクジェット時の乾燥によるノズルの詰まりを防ぐことと、EL 材料の分解や昇華が起きない温度範囲で膜焼成するためである。

さらに、EL 材料の主溶媒への分散性を高める必要がある。そのためには EL 材料をナノ粒子化して、粒子表面にコーティング剤を吸着させる必要がある。また、成膜後の膜中に不純物として残留しないようにするため、コーティング剤も主溶媒と同様に焼成時に揮発または分解する必要がある。

7-2-2 ガス中蒸発法

低分子 EL 材料をナノ粒子化する方法として、ガス中蒸発法を検討した。ガス中蒸発法は金属ナノ粒子を生成するために開発されたプロセスのひとつである^[1]。金属などの材料を減圧下の溶媒雰囲気中で蒸発させ、気化した金属と溶媒を冷却することで、液化した溶媒中に金属粒子がナノ粒子として分散させることができる。

図 2 に低分子 EL ナノ粒子生成装置の概略図を示す。ナノ粒子生成用真空チャンバーと、真空ポンプ(荏原製作所製 A10S, 最大排気速度 1000L/min)、コーティング剤のガスを供給するためのタンク・配管、回収用タンクで構成されている。ナノ粒子生成用真空チャンバー内は、真空ポンプにより約 1Pa まで減圧できる。また、真空チャンバーとポンプの間には絞り弁が設けられており、これによりチャンバー内部の気体の排気速度を変えることで圧力を調整できる。また、真空チャンバー内には EL 材料を蒸発させるための熱源(るつぼ)が設けられており、最大 600℃まで加熱できる。るつぼは 2 基設けられており、低分子 EL の発光波長を変えるためのドーパント材料を同時に蒸発できる。蒸発した EL 材料とコーティング剤をそれぞれ固化、液化させるための冷却板がるつぼと対向して設けられている。冷却板はチラーと接続されており、温度は常温～-20℃の範囲で調整できる。

インク作製の手順として、まず、真空チャンバー内を減圧して、EL 材料をるつぼにて加熱する。EL 材料が蒸発する温度に到達してから、コーティング剤を不活性ガスとともに真空チャンバー内に供給し、ガス流量、真空ポンプへの排気速度を調整し、圧力を制御する。るつぼから蒸発した EL 材料は真空チャンバー内の不活性ガス・気化したコーティング剤に冷却され、上面にある冷却板で固化する。このときコーティング剤も冷却されて液化するため、コーティング剤に包まれた形で Alq3 が捕集される。コーティング剤で包まれた Alq3 はインクの主溶媒に分散できる。

7-2-3 評価方法

多種にわたる低分子 EL 材料に対して、ナノ粒子インクの製造方法を開発するために、Alq3 を溶解しない溶媒に対して、ナノ粒子化とコーティングにより分散させる手法を検討した。

評価の進め方として、まず、Alq3 を溶解しない主溶媒と、主溶媒に対して分散性を向上させることが可能なコーティング剤を選定した。次に、ガス中蒸発法による Alq3 のナノ粒子インクを作製して粒子の分散性・形状を評価した。作製したインクの特性評価として、紫外線照射による発生する燐光を目視で観察した。

7-2-4 インク主溶媒の選定

非極性溶媒としてキシレン、テトラリン、テトラデカンを選び、溶媒に対する Alq3 の溶解性を検証した。Alq3 は和光純薬社製（純度 90%）を使用した。性状として黄色い粉末で、融点は 400℃である。各溶媒 25ml に対して Alq3 を 0.5g 添加・攪拌後、4 日間沈静させて溶媒の色、Alq3 の沈降を調べた。

7-2-5 コーティング剤の選定

粒子を主溶媒に分散させるためのコーティング剤を選定した。コーティング剤としてはナノメタルインクに用いられているアルキルアミン類を評価した。1 級アミンであるオクチルアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、2 級アミンであるジブチルアミン、ジオクチルアミンにて検証した。まず、Alq3 を 18mg 加えて攪拌したアルキルアミン 5ml を主溶媒(テトラデカン) 10ml に添加・攪拌した。その後、15 時間沈静させて Alq3 の沈降状態を目視で観察した。

7-2-6 ナノ粒子インクの分散性・粒子形状の評価

ガス中蒸発法を用いた Alq3 のナノ粒子化を実施し、コーティング剤の有無による分散性を比較した。表 1 にインクの作製条件を示す。コーティング剤にはオクチルアミンを使用した。作製したインクを攪拌後、1 時間沈静させて Alq3 の分散性を観察した。インク中の粒度分布を粒度分布計（大塚電子製 ELS-800）にて測定した。また、Alq3 粒子の形状を評価した。シリコン基板上に滴下して、真空乾燥で 10Pa まで減圧して溶媒を蒸発させた。粒子形状の観察には Scanning Electron Microscope（以下 SEM と略す）（日立ハイテクノロジーズ社製 S-5500）で観察した。

7-2-7 紫外光照射による燐光評価

Alq3 がインクへの分散、塗布・成膜時の焼成により分子構造が変化して特性が変化していないことを確認するため、紫外光（波長 365nm）を照射して燐光の発生を目視で観察した。インク、シリコン基板に滴下して溶媒を除去するために真空乾燥させたサンプル、さらに大気中で焼成したサンプルに対して、紫外光を照射して燐光の発光を目視で観察した。

7-2-8 焼成方法の検討

後述するが、溶媒除去を大気中で焼成した場合、紫外光照射による燐光が観測されないことがわかった。要因として、Alq3 の酸化または溶媒成分との反応により組成が変化したことが考えられるため、焼成時の雰囲気による差異を評価した。

シリコン基板に滴下して真空乾燥させたサンプルを大気雰囲気中、窒素雰囲気中(酸素濃度 3ppm 以下)にて焼成(200℃, 30min)し、紫外線を照射して燐光の発光状態の目視観察と、波長 365nm の光で励起した際のフォトルミネッセンス強度を測定した。また、焼成したサンプルの粒子形状を SEM 観察した。

7-3 実験結果および考察

7-3-1 インク主溶媒の選定

図 3 に Alq3 を添加した溶媒の写真を示す。キシレン、テトラリンは溶媒の色が黄色に変色しており、Alq3 が若干溶解していると考えられる。しかし、テトラデカンでは Alq3 は完全に沈降しており、溶解しないことがわかったため、今回のナノ粒子インクの作製にはテトラデカンを選定した。

7-3-2 コーティング剤の選定

図 4 にアルキルアミンによる分散検証結果を示す。1 級アミンであるオクチルアミン、シクロヘキシルアミンによる分散性が良いことがわかった。分散性が向上した理由として、アミン基が Alq3 粒子の表面に吸着することで、アルキル基がテトラデカンとの親和と Alq3 粒子同士の再凝集を抑制していると考えられる。1 級アミンと 2 級アミンで分散性が異なる理由は、Alq3 粒子への吸着性が異なるためと考えられるが、詳細は今後調査していく。

7-3-3 ナノ粒子インクの分散性・粒子形状の評価

図 5(a)に作製したインクの分散状態を示す。コーティング剤未使用インクでは Alq3 が沈降しているが、オクチルアミンをコーティング剤として使用したインクは沈降せずに分散している。粒度分布は D50 で 250nm であった。

図 5(b)に溶媒除去後のナノ粒子の SEM 像を示す。粒子の形状は柱状になっており、長さは約 500nm と粒度分布計の測定結果より大きい。この誤差は粒度分布計が粒子を球形と見なして換算しているためと考えられる。粒子径は狙いの径に対しては大きい結果となっている。蒸発した Alq3 はチャンバー内の不活性ガスとの衝突と、トラップ板での冷却で固化することで粒子となる。粒子が大きい理由は現在の装置条件では Alq3 が冷却し切れておらず、Alq3 の分子同士が

吸着し、粒子成長していると考えている。更なる微粒子化にはチャンバー内の圧力を高め、不活性ガスとの衝突回数を増やすこと、蒸発源からトラップ板までの距離を長くすること、冷却版の温度を下げる必要がある。微粒子化については適正な装置構成を含めて検討している。

7-3-4 紫外光照射による燐光評価

図 6 に紫外光照射時の燐光状態を示す。インク、真空乾燥後においては、Alq3 起因の緑色の燐光が発生している。真空乾燥後においては目視で溶媒が除去しきれてないため、大気中で焼成したところ、燐光発光しないことがわかった。考えられる要因は、①大気による Alq3 の酸化、②熱による残留溶媒との反応である。

7-3-5 焼成方法の検討

図 7 に燐光の焼成条件による差異を示す。PL スペクトルは作製したサンプルの量では測定が困難であったため、参考として、ナノ粒子化前の Alq3 粉末を不活性ガス（アルゴン、酸素濃度 3ppm 以下）雰囲気中と大気中で加熱した場合のフォトルミネッセンススペクトルを示す。

大気中で焼成したサンプルは燐光が見られないが、不活性ガス（窒素）雰囲気中で焼成したサンプルは燐光の発光が観測された。フォトルミネッセンススペクトルでも同様の傾向であった。このことから大気雰囲気中における焼成では Alq3 は酸素と結合することで窒素酸化物と酸化アルミニウムに変化したため、発光が低下したと考えられる。また、焼成前の Alq3 に対して、アルゴン中で焼成した場合も PL スペクトルは低下していることから、焼成する場合の環境は、3ppm より低い酸素濃度の環境が必要である。また、図 8 に各条件で焼成した Alq3 粒子の SEM 像を示す。窒素雰囲気中で焼成したサンプルは焼成前とほぼ変わらない状態であるが、大気雰囲気中で焼成した粒子は表面に微細な穴が多数発生している。

以上のことからインクの溶媒除去を行う際には酸素を遮断した状態で加熱する必要がある、窒素雰囲気、もしくは真空中における焼成が必須であることがわかった。

以上の結果から、低分子 EL 材料をインクジェット等の手段で塗布し発光させるために必要な条件などの知見が得られた。

8. まとめ

Alq3 に対して、ナノ粒子化と粒子表面へのコーティングを用いて溶媒への可溶化を検討した結果、難溶性溶媒であるテトラデカンに分散させることに成功した。Alq3 ナノ粒子インクの検証し、以下のことがわかった。

- ・ Alq3 を溶解しない主溶媒としてはテトラデカンを選定した。
- ・ 1 級アルキルアミンをコーティング剤として用いることで、Alq3 のテトラデカンへの分散性が向上した。
- ・ ガス中蒸発法により作製したインクはコーティング剤としてオクチルアミンを用いることで良好な分散性が得られた。
- ・ 作製したインクは紫外線照射により燐光が見られ、EL 材料としての性能は保たれた。
- ・ 塗布後の焼成では Alq3 の酸化を抑制するプロセスが必須であることがわかった。

以上のように、低分子 EL 材料をインクジェット等の手段で塗布し発光させることに関する必要な条件を得ることができた。

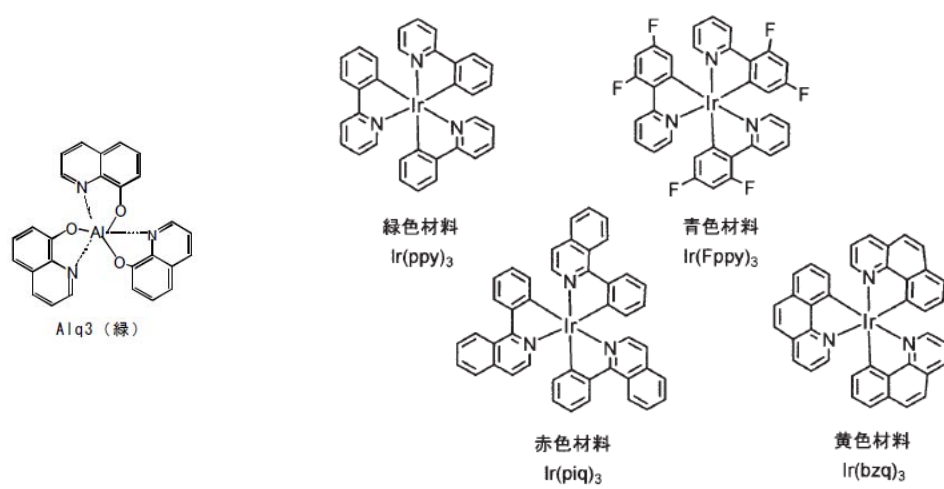


図1 低分子 EL 材料の分子構造

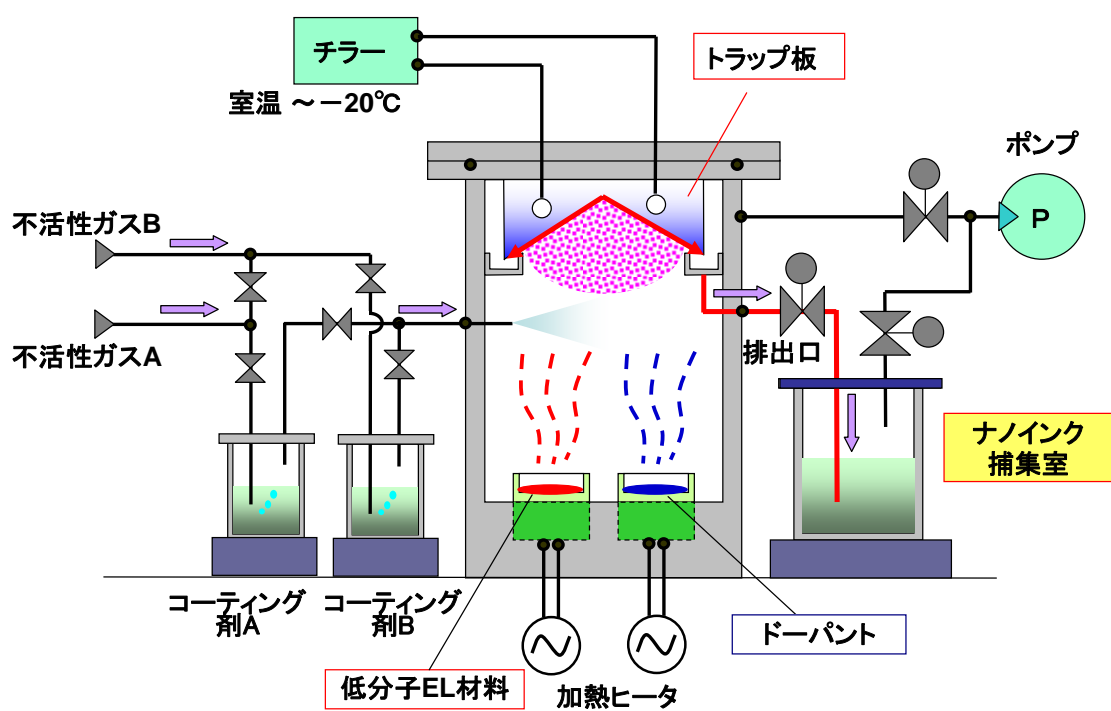


図2 低分子 EL ナノ粒子生成装置の概略図

表 1 インク生成条件

	コーティング剤 未使用インク	コーティング剤 使用インク
Alq3加熱温度	400℃	400℃
バブリング溶媒 ／ ガス	テトラデカン ／ He 流量 100sccm	オクチルアミン ／ He 流量 100sccm
圧力	70Pa	60～70Pa
冷却板温度	－15℃	25℃
備考		冷却板に付着したAlq3を オクチルアミンに分散させ てテトラデカンに添加

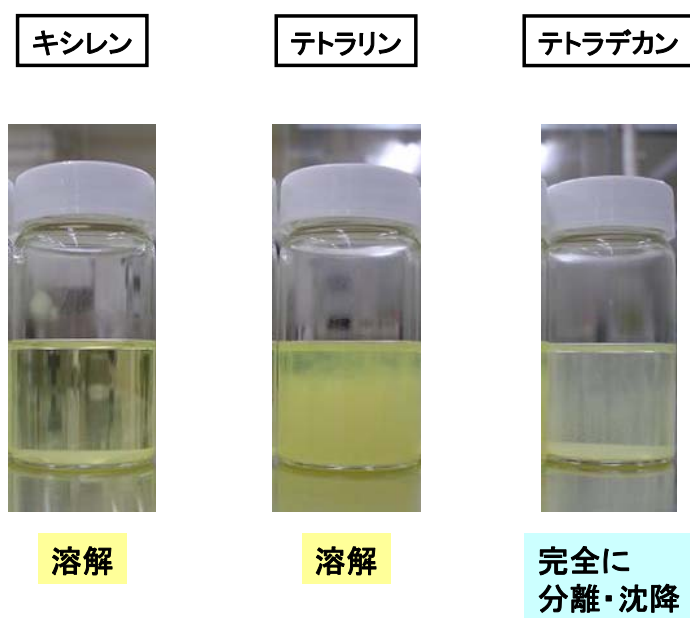


図3 インク主溶媒の検討結果



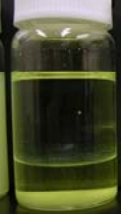









コート剤	粒子の状況						備 考
	オクチルアミン (1級)	シクロヘキシルアミン (1級)	エチレンジアミン (1級)	ジブチルアミン (2級)	ジオクチルアミン (2級)	無し(テトラデカン)	
調合直後							混合比 2:1 テトラデカン:10ml コート剤:5ml (混合比 2:1) ・調合方法 直接溶解 Alq3に溶媒(アミン)を入れ攪拌 ⇒テトラデカン注入⇒攪拌 Alq3:18±5mg
15時間後							
分散性	わずかに沈降	わずかに沈降	直後から溶媒が分離	沈降	沈降	沈降	

図4 コーティング剤の検討結果

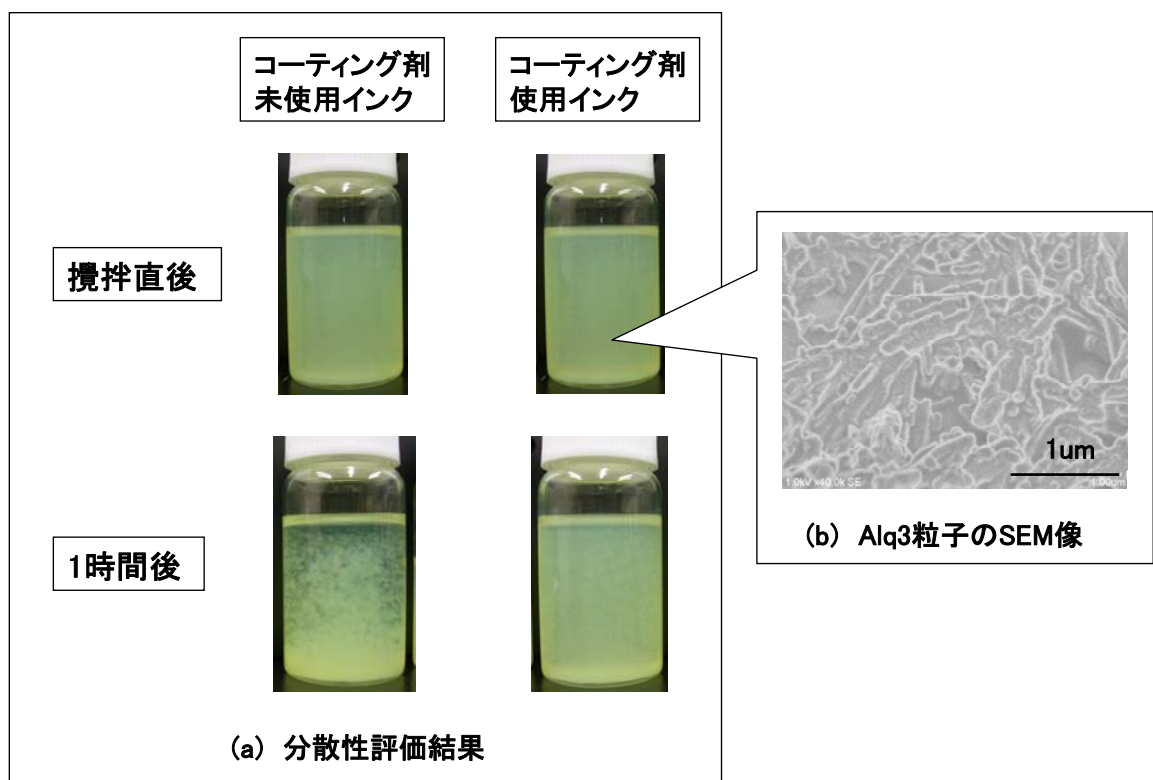


図5 生成したナノ粒子インク

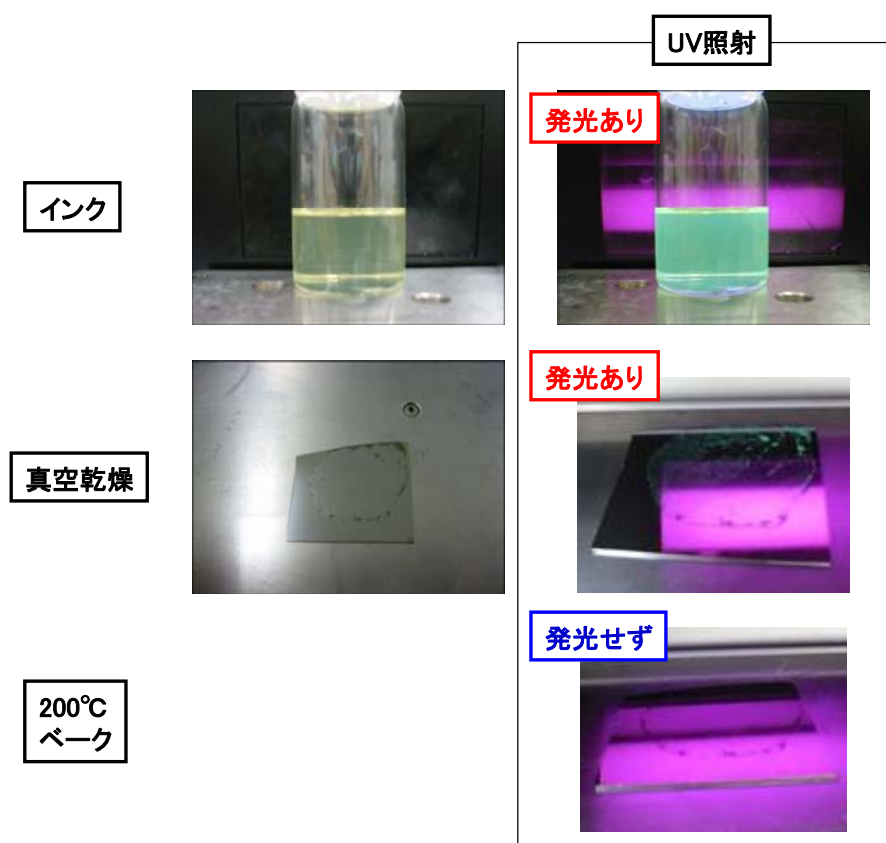


図6 UV(波長 365nm)照射による燐光評価結果

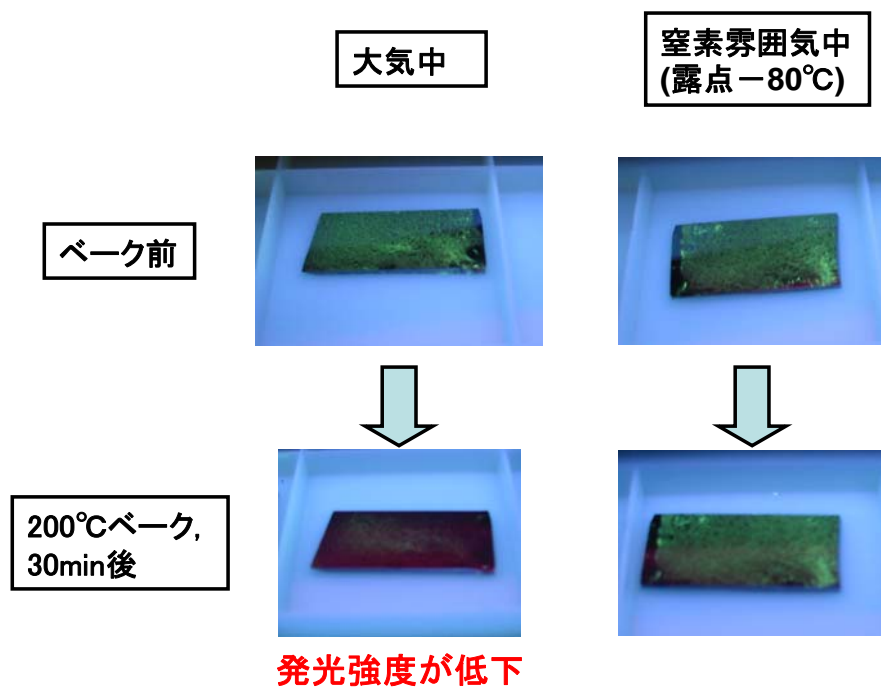


図7 焼成条件による燐光の差異

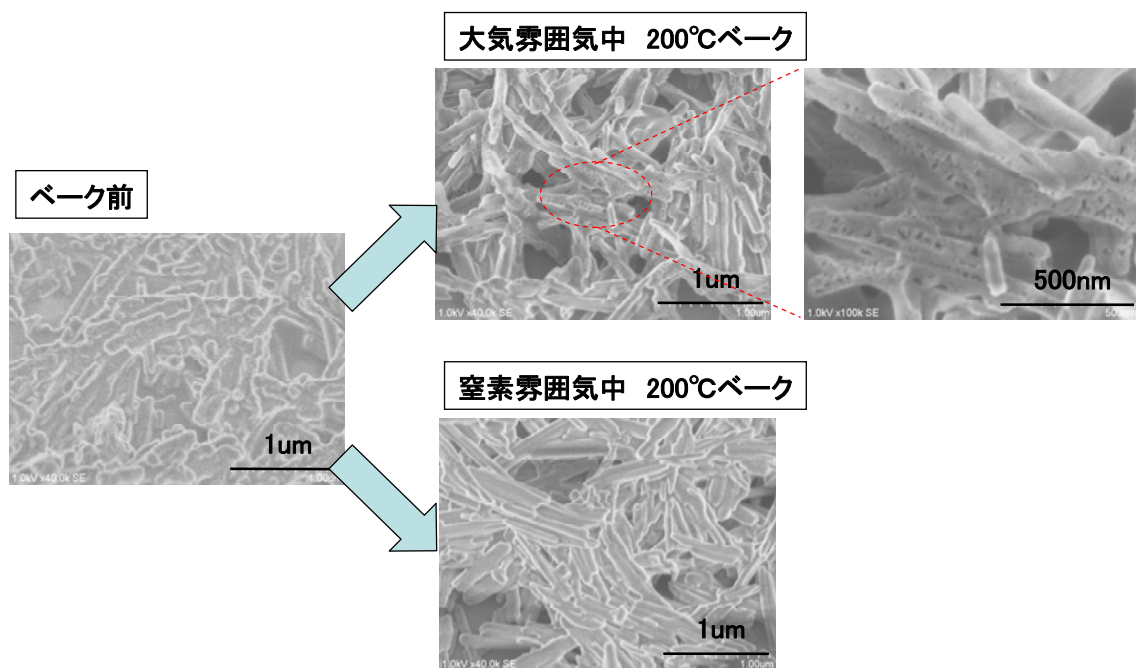


図8 各種焼成条件とAlq3 粒子の SEM 像

参考文献

- [1] C.W.Tang, And S.A.Van Slyke, , “Organic electroluminescent Diodes,” Appl. Phys. Lett. ,Vol.51, pp.913-915, 1987.
- [2] Fulvia Villani et al., “Inkjet printed polymer layer on flexible substrate for OLED applications,” J. Phys. Chem. C , Vol. 113, pp.13398–13402, 2009.
- [3] GUO Yao et al., “Tris (8-hydroxyquinoline) aluminiumnanostructure film and its fluorescence properties,” Chin. Phys. Lett., Vol. 25, no.12, pp4428-4430, 2008.
- [4] P.E. Burrows et al., “High-efficiency transparent organic light-emitting devices,” Appl. Phys. Lett., Vol.76, no.18, pp.2493-2495, 2000.
- [5] D.Kolosov et al., “Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation,” J. Appl. Phys., Vol.90, no.7, pp.3242-3247, 2001.
- [6] E. B. Namdas et al., “Photophysics of fac-tris(2-phenylpyridine) iridium(III) cored electroluminescent,” J. Phys.Chem.B,Vo.108, pp.1570-1577, 2004.
- [7] J. Lu, A. R. Hlil, Y. Meng, A. S. Hay, Y. Tao, M. D’Iorio, T. Maindron, and J.-P. Dodelet, “Synthesis and characterization of a novel AlQ3-containing polymer,” J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. ,Vol.38, pp.2887-2892, 2000.
- [8] A. Meyers and M. Weck, “Design and synthesis of Alq3-func-tionalized polymers,” Marco- molecules, Vol.36, pp1766-1768, 2003.
- [9] A. Meyers and M. Weck, “Solution and solid-state characterization of Alq3-functionalized polymers,” Chem. Mater., Vol.16,No.1183-1188, 2004.
- [10] T. Takayama, M. Kitamura, Y. Kobayashi, Y.Arakawa and K. Kudo, “Soluble polymer complexes having AlQ3-type pendent group”, Macromol. Rapid Commun., Vol.25, pp.1171-1174, 2004.
- [11] M. E. Thompson; Frechet, J. M. J., “Dendrimer-containing light-emitting diodes: toward site-isolation of chromophores,” J. Am.Chem. Soc., Vol.122, pp. 12385-12386, 2000.
- [12] J. P. J. Markham, S.-C. Lo, S. W. Magennis, P. L. Burn, and I. D. W, Samuel, “High-efficiency green phosphorescence from spin-coated single-layer dendrimer light-emitting diodes,” Appl .Phys. Lett. ,Vol.80, pp.2645-2647, 2002.
- [13] S.-C.Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata,and I. D. W. Samuel, “Green phosphorescent dendrimer for Light-Emitting Diodes,” Adv. Mater., Vol.14, pp.975-979, 2002.
- [14] T. Suzuki, and M. Oda, ” Application of dispersed nanoparticles,” Proc. of IMC 1996, Omiya, April 24, 1996.
- [15] Pat. P2002-121606 “Ultrafine metal particle dispersion liquid and its production method”, ULVAC Corporation.

第 8 章 結論

半導体、ディスプレイ等の電子デバイスの洗浄や PEP プロセスで使われる酸・アルカリ薬品の削減についての研究に取り組んだ。第 1 章では液晶と有機 EL ディスプレイの構造と動作原理、標準的な洗浄手段である RCA 洗浄法、PEP によるリソグラフィ法についてまとめた。

第 2 章では電解水・機能水の製造方法について、安定化電極を用いた電解イオン水の製造法の開発とガス溶存による機能水の生成についての可能性を示した。

第 3 章では音波励起溶存酸素水によって、OH ラジカル生成と酸化還元電位の上昇が起こりパーティクルや金属汚染の除去に有効であることを示した。

第 4 章では音波励起溶存水素水では、OH ラジカル他に H ラジカルも発生することにより、パーティクル除去に効果的であることと、ppb レベルの微量の酸素を同時に溶存させ、シリコンの酸化と還元反応のバランスを取ることでシリコン表面のラフネス悪化を抑制できることを示した。

第 5 章では音波励起アルカリ添加オゾン水により効果的にパーティクル除去を行いながら、再付着抑制機能に優れ、かつシリコンの表面ラフネスを悪化させない洗浄液を開発できた。

第 2 章から第 5 章までの成果は、実用化し芝浦メカトロニクス株式会社の洗浄装置となり、国内大手ディスプレイメーカーの標準洗浄法として現在でも一部が使用されている。

第 6 章では PEP 法に替わる手法として、長期間の安定塗布が出来る電子デバイス製造に適したインクジェット技術と装置を開発することができた。本装置も国内大手ディスプレイメーカーに納入されている。

第 7 章では、すぐれた特性を持つ低分子有機 EL 材料をナノインク化してインクジェットによる塗布を可能にすることができた。第 6 章、第 7 章の成果は、従来の PEP 法での膜形成に必要であったレジスト、現像液、剥離液を一切不要とするものであり、今後の製品量産の場での貢献が期待される。

謝辞

本研究および論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました、九州工業大学 生命体工学科 教授 早瀬修二博士に深く感謝致します。

本研究においてご支援、ご指導くださいました、株式会社 東芝 生産技術センター 所長 森郁夫氏、株式会社 東芝 生産技術センター 前所長 隅田敏氏（現 株式会社 東芝 生産企画部長）、株式会社 東芝 生産技術センター 元所長 西田直人氏（現 株式会社 東芝 上席常務）、株式会社 東芝 セミコンダクター&ストレージ社 統括技師長 早坂 伸夫博士に深く感謝致します。

本研究を行うにあたりご指導、ご協力いただきました、株式会社 東芝 生産技術センター 元首席技監 片岡好則博士（現 東京工業大学 特任教授）に深く感謝致します。

本研究での実験、評価にあたりご協力いただきました、株式会社 東芝 生産技術センター プロセス研究センター 研究主幹 速水直哉博士、主任研究員 植松育生氏、主任研究員 瀧上安彦氏、参事 澤田安彦氏、参事 藤田博氏（現 株式会社 東芝 セミコンダクター&ストレージ社）、主事 寄崎理真氏、主務 近藤弘康氏（現 東芝マテリアル株式会社）、芝浦メカトロニクス株式会社 元専務取締役 木村長一氏、芝浦メカトロニクス株式会社 ファインメカトロニクス事業部 主務 松嶋大輔氏に深く感謝致します。

さらに、本研究を進めるにあたりご配慮、ご協力いただきました、早瀬研究室の皆様に深く御礼申し上げます。

研究業績

1. 論文（本人筆頭論文のみ、他は省略）

- (1) 桜井直明, ”液晶基板のフロンレス洗浄技術”, 東芝レビュー, Vol47, No.4, pp290-293, 1992.
- (2) 桜井直明, ”小型枚葉アレイ洗浄装置” 東芝レビュー, Vol49, No.3, p167, 1994
- (3) 桜井直明, ”リアルタイム液中パーティクルカウンタの開発” 東芝レビュー, Vol52, No.3, p33, 1997.
- (4) 桜井直明, ”ウルトラクリーン電解イオン水発生装置の開発” 東芝レビュー, Vol53, No.2, pp. 63-66, 1998.
- (5) 桜井直明, ”インクジェット塗布技術”, 東芝レビュー, Vol64, No.5, pp.6-9, 2009.
- (6) Naoaki sakurai, et al, “Formation of soluble ink using nanoparticles of low molecular EL materials”, IEICE Transactions, Vol.E97-C, No.1, pp85-90, 2014.

2. 学会発表（本人筆頭のみ）

- (1) Naoaki Sakurai, et al, “Particle contamination and its control for image devices”, ECS Fall Meeting, 1991.
- (2) Naoaki Sakurai, et al, “CFC113 free cleaning for liquid crystal display substrates”, ECS Fall Meeting, 1991.
- (3) 桜井直明, 他, ”極超音波洗浄のパワーと駆動方式がガラス基板表面のパーティクル除去効果に及ぼす影響について”, 第39回応用物理学会関係連合講演会予稿集, p416, 1992.
- (4) 桜井直明, 他, ”MHz洗浄における音波強度の測定方法の開発と洗浄性能評価” 第40回応用物理学会関係連合講演会予稿集, p462, 1993.
- (5) 桜井直明, 他, ”MHz洗浄における電源駆動方式がウエハ表面のパーティクル除去効果に及ぼす影響について” 第54回応用物理学会学術講演会予稿集, p700, 1993.
- (6) Naoaki Sakurai, et al, ”Cleaning technique for TFT-LCD production process”, ECS, 1994.
- (7) 桜井直明, 他, ”Cu配線技術(4) Cu-CMP後洗浄技術”, 第42回応用物理学会関係連合講演会予稿集, p811, 1995.
- (8) 桜井直明, 他, ”ゼータ電位の制御がCu-CMP後洗浄効果に与える影響(2)”, 第56回応用物理学会学術講演会予稿集, p607, 1996.

- (9) Naoaki Sakurai, et al, "Development of a real-time liquid born particle counter and its application" , ISSM 1996 Conf. Proc., pp. 185-186, ISSM, 1996.
- (10) Naoaki Sakurai, et al, "Liquid crystal display substrate cleaning with electrolysis ionized water", SID, 1997.
- (11) 桜井直明, 他, "電源駆動波形がウエハ表面の MHz 洗浄効果に与える影響", 第 45 回応用物理学会関係連合講演会予稿集, p784, 1998.
- (12) 桜井直明, 他, "超純水電解イオン水を用いた Cu-CMP 後洗浄技術", 第 59 回応用物理学会学術講演会, 講演番号 16p-ZL-13, 1998.
- (13) 桜井直明, 他, "溶存酸素水を利用した Si 表面のパーティクルおよび金属汚染の除去", 第 46 回応用物理学会関係連合講演会, 講演番号 29p-ZT-17, 1999.
- (14) 桜井直明, 他, "多層 Cu 配線に適した Cu-CMP 研磨液の開発 ~添加剤の直前混合による研磨速度の制御", 第 61 回応用物理学会学術講演会予稿集, p739, 2000.
- (15) 桜井直明, 他, "各種添加剤による Cu-CMP 研磨時の研磨均一性の向上", 第 62 回応用物理学会学術講演会, 講演番号 14p-X-2, (2001)
- (16) 桜井直明, 他, "θ アルミナのシリカコーティングによる Cu-CMP 研磨特性の改善", 第 49 回応用物理学会関係連合講演会予稿集, p858, 2002.

3. 国内登録特許（本人筆頭）…29 件

- (1) 流液式超音波洗浄装置, 登録番号 P2549735, 1996.
- (2) 流液式超音波洗浄装置, 登録番号 P2566125, 1996.
- (3) 超音波洗浄用ノズル装置, 登録番号 P2772167, 1998.
- (4) 超音波洗浄の評価方法およびその装置, 登録番号 P2791257, 1998.
- (5) 超音波振動子の駆動方法およびその装置, 登録番号 P2791258, 1998.
- (6) 超音波洗浄装置, 登録番号 P2856998, 1998.
- (7) 被洗浄基板の洗浄方法およびその装置, 登録番号 P2862458, 1998.
- (8) 液晶表示素子製造方法, 登録番号, P3050957, 2000.
- (9) 半導体ウエハの洗浄方法, 登録番号 P3202508, 2001.
- (10) 投げ込み式超音波洗浄体とその製法および超音波洗浄装置, 登録番号 P3294014, 2002.
- (11) 洗浄剤組成物及びそれを用いた洗浄方法, 登録番号 P3523955, 2004.
- (12) 液中微粒子検出装置および処理装置, 登録番号 P3559355, 2004.
- (13) 超音波洗浄用ノズル、超音波洗浄装置及び半導体装置, 登録番号 P3746248, 2005.

- (14) スピン処理装置, 登録番号 P3813672, 2006.
- (15) 電解水製造装置,, 登録番号 P3859358, 2006.
- (16) イオン水供給装置およびそれを用いた洗浄処理装置、被洗浄物の洗浄方法, 登録番号 P3889094, 2006.
- (17) 洗浄処理装置, 登録番号 P4047406, 2007.
- (18) 化学機械研磨方法および半導体装置の製造方法, 登録番号 P4077192 , 2008.
- (19) スピン処理装置, 登録番号 P4287507, 2009.
- (20) スピン処理装置, 登録番号 P4440354, 2010
- (21) 超音波洗浄装置, 登録番号 P4519541, 2010
- (22) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 登録番号 P4575098, 2010.
- (23) フィルタの製造方法及びこのフィルタを使用した検査方法, 登録番号 P4686240, 2011.
- (24) インクジェット塗布装置及びインクジェット塗布方法, 登録番号 P4728629, 2011.
- (25) 塗布装置及び塗布方法, 登録番号 P4805555, 2011.
- (26) 洗浄液及びノズルプレート洗浄方法, 登録番号 P4864617, 2011.
- (27) 超音波洗浄ユニット、超音波洗浄装置、超音波洗浄方法、半導体装置の製造方法、及び液晶表示装置の製造方法, 登録番号 P4868667, 2011.
- (28) ノズルプレート、ノズルプレートの製造方法、液滴吐出ヘッド及び液滴吐出装置, 登録番号 P4936880, 2012.
- (29) 加熱装置, 登録番号 P5072929 , 2012.

4. 国内登録特許（連名）…9 件

- (1) スピン処理装置, 登録番号 P2983480, 1999.
- (2) 流量調節弁及びその弁棒, 登録番号 P3073177, 2000.
- (3) 銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法,登録番号 P3192968, 2001.
- (4) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 登録番号 P3277070, 2002.
- (5) シリコンウエハの洗浄方法および洗浄されたシリコンウエハ, 登録番号 P4162211, 2008.
- (6) 研磨布および半導体装置の製造方法, 登録番号 P4342918, 2009.
- (7) 洗浄液および半導体装置の製造方法, 登録番号 P4713767, 2011.
- (8) 光触媒体, 登録番号 P4987781, 2012.
- (9) 成膜装置及び成膜方法, 登録番号 P5132781, 2012.

5. その他国内出願済み特許（筆頭）…38 件

- (1) 液晶ディスプレイ用カラーフィルタ基板の製造方法, 出願番号 PS63169925.
- (2) 液晶ディスプレイ用カラーフィルタ基板の製造方法, 出願番号 PS63169926.
- (3) 洗浄装置, 出願番号 PH01069806.
- (4) 洗浄方法及ひその装置, 出願番号 PH01239861.
- (5) 精密乾燥装置, 出願番号 PH01284866.
- (6) 超音波洗浄装置, 出願番号 PH03071604.
- (7) 洗浄装置, 出願番号 PH05143410.
- (8) 基板の処理装置, 出願番号 PH06006904.
- (9) 基板の洗浄方法, 出願番号 PH06241248.
- (10) 電解槽及び電解方法, 出願番号 PH08174163.
- (11) 洗浄方法, 出願番号 PH08176440.
- (12) 水電解方法, 出願番号 PH08223161.
- (13) 紫外線照射装置及び光洗浄方法, 出願番号 PH08289966.
- (14) スピン処理装置, 出願番号 PH08304712.
- (15) 酸性水及びアルカリ水製造用電解槽, 出願番号 PH09115291.
- (16) 洗浄方法, 出願番号 PH09177153.
- (17) 水電解方法, 出願番号 PH09224358.
- (18) 電解水の製造方法, 出願番号 PH10162938.
- (19) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 出願番号 P2002149130.
- (20) 薄膜トランジスタの製造方法及び表示装置の製造方法, 出願番号 P2003207350.
- (21) インクジェット塗布方法及び表示デバイスの製造方法, 出願番号 P2004278327.
- (22) 画像表示装置の製造方法, 出願番号 P2004288314.
- (23) 画像表示装置の製造方法, 出願番号 P2004289117.
- (24) 液晶表示装置の製造方法, 出願番号 P2004348461.
- (25) 洗浄方法および電子部品の洗浄方法, 出願番号 P2005009243.
- (26) 撥インク膜の塗布方法及びノズルプレート, 出願番号 P2006256264.
- (27) インクジェットシステム及びインクジェットノズル内の気泡除去方法, 出願番号 P2008027526.
- (28) 洗浄方法および電子部品の洗浄方法, 出願番号 P2008043465.
- (29) リン光性金属錯体分散液の製造方法, リン光性金属錯体分散液の製造装置, 及びリン光性金属錯体分散液, 出願番号 P2008242086.

- (30) 蛍光体溶液，出願番号 P2008284679.
- (31) 低分子型発光材料の分散液の製造方法及び製造装置，出願番号 P2009203798.
- (32) 部材の清浄化方法，出願番号 P2009218383.
- (33) 転写凹版を用いたパターン形成方法および転写凹版，出願番号 P2009218396.
- (34) 液滴吐出装置および液滴吐出装置の製造方法，出願番号 P2010056752.
- (35) ポリシリコン膜の製造方法、太陽電池及び電子デバイス，出願番号 P2010059444.
- (36) 薄膜シリコン太陽電池およびその製造方法，出願番号 P2010140863.
- (37) 基板の処理装置および基板の処理方法，出願番号 P2010212632.
- (38) 薄膜シリコン太陽電池およびその製造方法，出願番号 P2011137112.

6. その他国内出願済み特許（連名）…44 件

- (1) 銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法，出願番号 PH07142045.
- (2) 流量制御弁及びこれを用いた流量制御システム，出願番号 PH08125760.
- (3) 水電解装置，出願番号 PH08159683.
- (4) 紫外線照射装置，出願番号 PH08316312.
- (5) ウエハ研磨装置，出願番号 PH09040556.
- (6) 面積流量計及びその移動子，出願番号 PH09059841.
- (7) 流量調節弁 ， 出願番号 PH09116284.
- (8) 液体原料供給装置，出願番号 PH09129592.
- (9) 電解活性水生成方法、それを用いた洗浄方法及び洗浄装置，出願番号 PH09214557.
- (10) 薄膜トランジスタの製造方法，出願番号 PH10209607
- (11) 銅系金属用研磨組成物および半導体装置の製造方法，出願番号 PH10285218
- (12) 超音波洗浄処理方法及びその装置，出願番号 PH11168329.
- (13) オゾン水生成装置、及び洗浄処理装置，出願番号 PH11229357.
- (14) 銅系金属用研磨組成物および半導体装置の製造方法，出願番号 PH11238767.
- (15) 銅系金属研磨用スラリーおよび銅系金属膜の研磨方法，出願番号 P2000087300.
- (16) 研磨布、研磨装置および半導体装置の製造方法，出願番号 P2000312288.
- (17) 研磨布、研磨装置および半導体装置の製造方法，出願番号 P2001210856.

- (18) 液晶表示装置の製造方法, 出願番号 P2002164757.
- (19) シリコンウエハの洗浄方法, 出願番号 P2002259579.
- (20) シリコンウエハの洗浄方法, 出願番号 P2002299769.
- (21) 銅拡散防止膜用研磨組成物および半導体装置の製造方法, 出願番号 P2002312944.
- (22) 熱処理装置, 熱処理方法, 半導体装置の製造方法, 出願番号 P2003188414.
- (23) 銅系金属用研磨組成物および半導体装置の製造方法, 出願番号 P2003209658.
- (24) 画像表示装置の製造方法, 出願番号 P2004288313.
- (25) 画像表示装置の製造方法, 出願番号 P2004289116.
- (26) インクジェット塗布装置及びそのメンテナンス方法, 出願番号 P2005354833.
- (27) 液滴噴射装置及び塗布体の製造方法, 出願番号 P2006053923.
- (28) 物品の製造方法, 出願番号 P2007047668.
- (29) 塗布装置, 出願番号 P2007047680.
- (30) 導電膜の製造方法及び導電膜, 出願番号 P2007170917.
- (31) 塗布装置及び塗布体の製造方法, 出願番号 P2007187109.
- (32) 成膜装置及び成膜方法, 出願番号 P2008284652.
- (33) 塗布装置、および、塗布体の製造方法, 出願番号 P2009501279.
- (34) 発光装置, 出願番号 P2010034714.
- (35) 有機発光装置、照明装置、表示装置及び有機発光装置の製造方法, 出願番号 P2010065914.
- (36) 活物質及び二次電池, 出願番号 P2010214351.
- (37) 太陽電池及びその製造方法, 出願番号 P2011055169.
- (38) 半導体発光装置及びその製造方法, 出願番号 P2011056613.
- (39) 基板加工システム、および基板加工プログラム, 出願番号 P2011102427.
- (40) 発光装置の製造方法、発光装置製造装置、および発光装置, 出願番号 P2011283273.
- (41) 電池用電極材料、電池用電極材料ペースト、及びそれを使った太陽電池、蓄電池及び太陽電池の製造方法, 出願番号 P2012056422.
- (42) 二次電池, 出願番号 P2012164164.
- (43) 処理装置および処理方法, 出願番号 P2012194277.
- (44) 異物除去装置、異物除去方法、および微細構造体の製造方法, 出願番号 P2012284810.

7. 登録済み米国特許（筆頭）…15 件

- (1) 酸性水及びアルカリ水製造用電解槽, 登録番号 5980703, 1999.
- (2) 水電解方法, 登録番号 6143163, 2000.
- (3) スピン処理装置, 登録番号 6192903, 2001.
- (4) 液晶表示装置の製造方法, 登録番号 6210748, 2001.
- (5) 電解水製造装置, 登録番号 6235186, 2001.
- (6) 液晶表示装置の製造方法, 登録番号 6444255, 2002.
- (7) 銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法, 登録番号 6521574, 2003.
- (8) 銅系金属用研磨液, 登録番号 6861010, 2005.
- (9) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 登録番号 6875696, 2005.
- (10) 洗浄液及びノズルプレート洗浄方法, 登録番号 7632359, 2009.
- (11) 超音波洗浄装置, 登録番号 7814919, 2010.
- (12) 蛍光体溶液、発光デバイス及びその製造方法, 登録番号 8039858, 2011.
- (13) インクジェットシステム及びインクジェットノズル内の気泡除去方法, 登録番号 8132903, 2012.
- (14) ノズルプレート、ノズルプレートの製造方法、液滴吐出ヘッド及び液滴吐出装置, 登録番号 8136920, 2012.
- (15) 撥インク膜の塗布方法及びノズルプレート, 登録番号 8201922, 2012.

8. 登録済み米国特許（連名）…8 件

- (1) 洗浄剤組成物及びそれを用いた洗浄方法, 登録番号 6007638, 1999.
- (2) 銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法, 登録番号 6046110, 2000.
- (3) 洗浄方法, 登録番号 6082373, 2000.
- (4) 銅系金属用研磨液, 登録番号 6426294, 2002.
- (5) 研磨布、研磨装置および半導体装置の製造方法, 登録番号 7112125, 2006.
- (6) 研磨布および半導体装置の製造方法, 登録番号 7291188, 2007.
- (7) 光触媒分散体、光触媒分散体の製造方法、光触媒体、および光触媒体の製造方法, 登録番号 7799728, 2010.
- (8) 研磨布および半導体装置の製造方法, 登録番号 7884020, 2011.

9. その他出願済み米国特許（筆頭）…18 件

- (1) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 出願番号 11072326.
- (2) 超音波洗浄装置, 出願番号 11159199.
- (3) 塗布装置及び塗布方法, 出願番号 11177294.
- (4) インクジェット塗布方法及び表示デバイスの製造方法, 出願番号 11233129.

- (5) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 11236578.
- (6) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 11683506.
- (7) 超音波洗浄装置, 出願番号 11870272.
- (8) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 11926328.
- (9) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 出願番号 11976267.
- (10) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 12170545.
- (11) 超音波洗浄装置及び超音波洗浄方法, 出願番号 12251024.
- (12) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 12400092.
- (13) インクジェット塗布方法及び表示デバイスの製造方法, 出願番号 12882889.
- (14) 基板の処理装置および基板の処理方法, 出願番号 13223555.
- (15) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 13300830.
- (16) 太陽電池及びその製造方法, 出願番号 13364839.
- (17) 塗布装置及び塗布方法, 出願番号 13365973.
- (18) パターン形成方法および電子デバイスの製造方法, 出願番号 13544691.

10. その他出願済み米国特許（連名）…9 件

- (1) 研磨布、研磨装置および半導体装置の製造方法, 出願番号 11505464.
- (2) 液滴噴射装置及び塗布体の製造方法, 出願番号 11535304.
- (3) 物品の製造方法, 出願番号 12528866.
- (4) リン光性金属錯体分散液の製造方法, リン光性金属錯体分散液の製造装置, 及びリン光性金属錯体分散液, 出願番号 12556080.
- (5) 有機発光装置、照明装置、表示装置及び有機発光装置の製造方法, 出願番号 13004323.
- (6) 発光装置、その製造方法および発光装置製造装置, 出願番号 13026631.
- (7) 成膜装置及び成膜方法, 出願番号 13048612.
- (8) 半導体発光装置及びその製造方法, 出願番号 13419684.
- (9) 基板加工システム、および基板加工プログラム, 出願番号 13456458.

11. その他外国出願特許（詳細省略）

	合計	出願	登録
中国	19	11	8
韓国	27	11	16
台湾	17	5	12